Chemie.

Ueber betainartige Komplexsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Mou-Kwan Li

aus Wuchin, Prov. Kiangsou (China).

Würzburg 1937.

Buchdruckerei Richard Mayr.

Berichterstatter:

Prof. Dr. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. P. Pfeiffer, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde und unter dessen liebenswürdiger Leitung sie entstand, spreche ich für die vielen Anregungen, die er mir immer zuteil werden ließ und für das unermüdliche Interesse, mit dem er den Fortschritt dieser Arbeit förderte, meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 1

B. Versuchsteil 10

I. Salze der Aminocarbonsäuren 10

1. Salze der 1-Aminocyclohexancarbonsäure-1 . 10
2. Salze der 2-Aminobenzoesäure 13
3. Salze der 2-Monomethylaminobenzoesäure . . 14
4. Salze der 3-Aminobenzoesäure 16
5. Salze der 3-Monomethylaminobenzoesäure . . 17
6. Salze der 3-Dimethylaminobenzoesäure . . 18
7. Salze der 4-Aminobenzoesäure 19
8. Salze der 4-Monomethylaminobenzoesäure . . 20
9. Salze der 4-Dimethylaminobenzoesäure . . 21

II. Salze der Aminosulfonsäuren 23

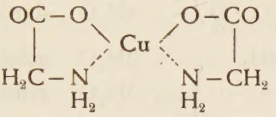
1. Salze der 2-Aminoäthansulfonsäure-1 . . . 23
2. Salze der Benzolmonosulfonsäure . . . 24
3. Salze der 2-Aminobenzolsulfonsäure-1 . . 26
4. Salze der 3-Aminobenzolsulfonsäure-1 . . 29
5. Salze der 4-Aminobenzolsulfonsäure-1 . . 31
6. Salze der 4-Monomethylaminobenzolsulfonsäure . 34
7. Salze der 4-Dimethylaminobenzolsulfonsäure . 36
8. Salze der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure-4 . . 39
9. Salze der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure-5 . . 40
10. Salze der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure-8 . . 41
11. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-1 . . 42
12. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-5 . . 43
13. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-6 . . 44
14. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-7 . . 45

III. Aussalzen der Aminosäuren 46

A. Löslichkeitsbestimmungen 46
B. Aussalzungen der Aminosäuren 49

Theoretischer Teil.

Unter inneren Komplexsalzen versteht man bekanntlich salzartige Verbindungen, in denen ein Metallatom sowohl durch Haupt- wie durch Nebenvalenzen an ein Radikal gebunden ist. Das klassische Beispiel für diese Verbindungsklasse ist das Glykokollkupfer:



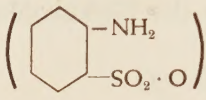
Die inneren Komplexsalze zeichnen sich durch anomale Farbe, große Stabilität und geringe Tendenz zur Dissoziation in Ionen aus; ihre große Bedeutung ergibt sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß zu ihnen der Blutfarbstoff und die Chlorophylle, außerdem aber auch die für die Färberei so wichtigen Farblacke gehören.

Wir wissen heute, daß die inneren Komplexsalze fast stets 5- und 6-Ringe enthalten; niedrigere und höhere Ringe sind kaum mit Sicherheit bekannt[1]). Das steht in bester Übereinstimmung mit unseren stereochemischen Anschauungen und entspricht der Tatsache, daß sich auch bei den reinen Valenzverbindungen die 5- und 6-Ringe durch große Stabilität auszeichnen und sich besonders leicht bilden.

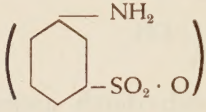
Das Studium der Komplexsalzbildung aromatischer Sulfonsäuren führte aber zu Ergebnissen, die unseren bisherigen Erfahrungen bei inneren Komplexsalzen nicht entsprechen. Es zeigte sich, daß stereochemische Gesichtspunkte hier überhaupt keine Rolle spielen und daß wir gezwungen sind, den Komplexsalzen der aromatischen Aminosulfonsäuren eine betainartige Konstitution zuzuschreiben. Auf die Möglichkeit der Existenz derartiger Verbindungen hat bereits H. Ley[2]) hingewiesen.

1) P. Pfeiffer und Mitarbeiter, A **503**, 84 (1933).
2) B.**57**, 1700 (1924).

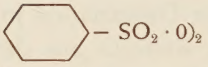
Dargestellt wurden die Kupfer- und Nickelsalze zahlreicher Aminosulfonsäuren der aromatischen Reihe; mit der aliphatischen Aminosulfonsäure Taurin konnten keine entsprechenden Verbindungen erhalten werden. Da die Nickelsalze keine besonders charakteristischen Eigenschaften aufweisen, so soll hier nur auf die Kupfersalze eingegangen werden. Folgende wurden von mir isoliert (sie sollen zunächst rein strukturchemisch geschrieben werden):



$0H_2O$ **tiefgrün**
$2H_2O$ **grünlichgelb**
$4H_2O$ **dunkelgrün**



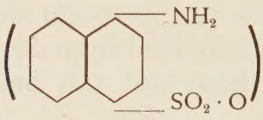
$2H_2O$ **gelblichgrün**
$3H_2O$ **grünlichgelb**
$4H_2O$ **dunkelgrün**



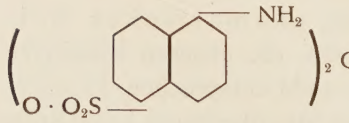
$1H_2O$ **grünlichgelb**
$4H_2O$ **schwarzgrün**

schwach gelblichgrün

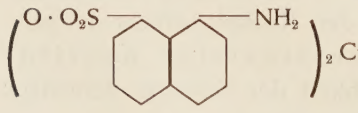
schwach gelblichgrün



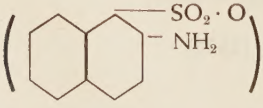
grünlichgelb



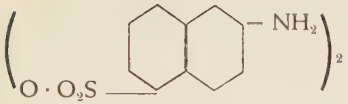
graublau



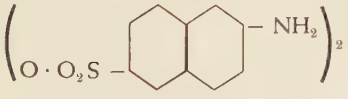
hellbraun



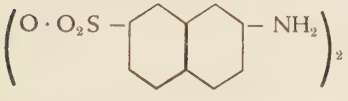
gelblichgrün



rotbraun



musivgelb



braunorange

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß sämtliche Kupfersalze der aromatischen Sulfonsäuren anomale Farben besitzen. Insoweit nun diese Salze sich in Wasser lösen, sind auch die wäßrigen Lösungen anomal gefärbt. So lösen sich die Kupfersalze der o-, m- und p-Aminobenzolsulfonsäure in Wasser mit gelblichgrüner Farbe[3]). Das Gleiche gilt für die Kupfersalze der Monomethylamino- und Dimethylaminobenzolsulfonsäure. Die Kupfersalze der Aminonaphtalinsulfonsäuren sind leider in Wasser fast unlöslich. Jedenfalls ersieht man aus den anomalen Lösungsfarben, daß keine normalen Salze vorliegen können, deren Lösungsfarbe hellblau sein müßte.

Berücksichtigt man nun, daß die Anilin- und Toluidinverbindungen gewöhnlicher Kupfersalze ganz allgemein gelblichgrün bis dunkelgrün gefärbt sind:

$2C_6H_5NH_2 \cdot CuSO_4$ **grün**

$2(p)C_6H_4(CH_3)NH_2 \cdot Cu(NO_3)_2$ **gelblichgrün**

$2C_6H_5NH_2 \cdot Cu(CHO_2)_2$ **grün**

$2C_6H_5NH_2 \cdot Cu(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot H_2O$ **dunkelgrün**

$2(p)C_6H_4(CH_3)NH_2 \cdot Cu(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ **grasgrün**

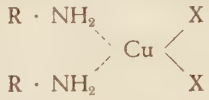
3) Siehe den experimentellen Teil.

$2C_6H_5NH_2 \cdot CuC_2O_4$ **dunkelgrün**

$2(o)C_6H_4(CH_3)NH_2 \cdot Cu(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ **dunkelgrün**

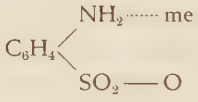
$3\,C_6H_5NH_2 \cdot Cu(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$[4] **dunkelgrün**

und daß ihnen die allgemeine Konstitutionsformel:

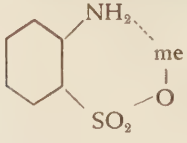


zukommt, nach der die Aminreste per Nebenvalenz an das Kupferatom des Kupfersalzes gebunden sind, so muß man unbedingt den Schluß ziehen, daß in den Kupfersalzen der aromatischen Aminosulfonsäuren die Metallatome und die Aminogruppen ebenfalls durch Nebenvalenzen miteinander verknüpft sind.

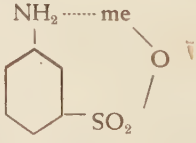
Es läge nun nahe, unsere Salze gemäß dem Schema:



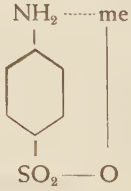
als innere Komplexsalze zu betrachten. Durch eine solche Formulierung würden wir aber in Konflikt mit den sterischen Grundgesetzen geraten. Zwar ließen sich die Salze der o-Aminobenzolsulfonsäure sterisch glatt formulieren (I), bei den Salzen der m- und p-Aminosäure kämen wir aber zu den Formeln II und III:



I



II

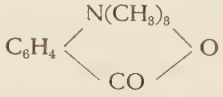


III

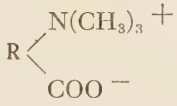
4) Über diese Verbindungen siehe den experimentellen Teil; die übrigen Additionsprodukte waren bereits bekannt (siehe die Angaben im „Beilstein").

die sterisch einfach unmöglich sind; wir hätten es bei ihnen mit m- und p-Kondensationsprodukten des Benzols zu tun, die nur dann existenzfähig sind, wenn die Ringatomzahl der angeschlossenen Ringe eine sehr große ist.

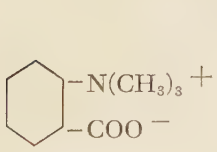
Es tauchen hier die gleichen Schwierigkeiten auf, die einer Formulierung der Betaine als Ringsysteme entgegenstehen. Auch sie gehorchen keinen sterischen Gesetzen; kennen wir doch Betaine der Formel (alte Schreibweise) :



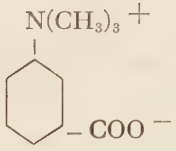
sowohl in der o- wie in der m- und p-Reihe. Bei den Betainen hat sich nun herausgestellt[5]), daß sie entsprechend der allgemeinen Formel:



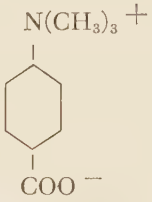
überhaupt keine Ringe enthalten und als Dipole aufzufassen sind, daß im speziellen denen der aromatischen Reihe die Formeln



o-Batain



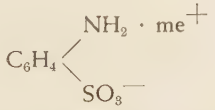
m-Betain



p-Betain

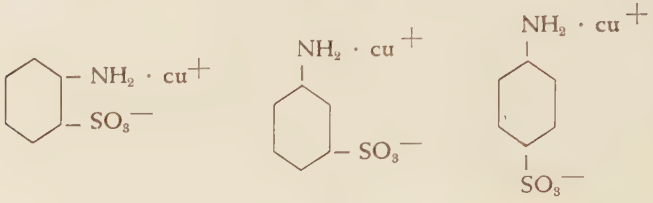
zukommen.

In ganz entsprechender Weise müssen wir unseren Komplexsalzen die dipolartige Formel:



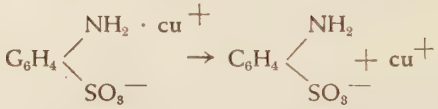
5) P. Pfeiffer: Ber. 5555, 1762 (1922) u. G. Haefel in: Ber., 1769 (1922).

geben, die grünen Kupfersalze also folgendermaßen schreiben (analoge Formeln gelten für die Nickelsalze):



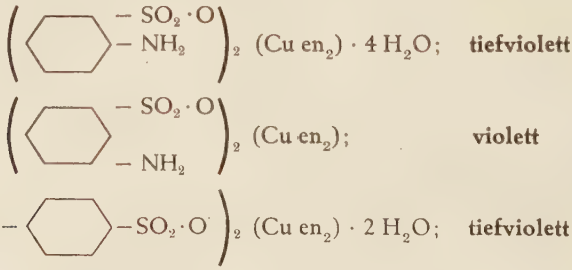
o-Salz m-Salz p-Salz

Diese betainartigen Formeln bieten keine stereochemischen Schwierigkeiten mehr, auch erklären sie ohne weiteres die anomalen Farben der Salze. Die Tatsache, daß die Kupfer- und Nickelsalze der Aminosulfonsäuren in wäßriger Lösung die normalen Metallionenreaktionen geben, also in Lösung weitgehend im Sinn des Schemas:



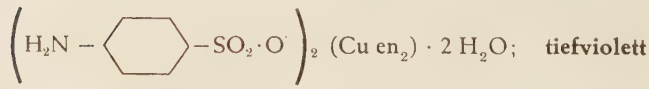
dissoziiert sind, steht ebenfalls in bester Übereinstimmung mit unseren Formeln, da die Bindung eines aromatischen Amins an ein Metallion stets eine recht schwache zu sein pflegt.

Die betainartigen inneren Komplexsalze der Aminosulfonsäuren haben die interessante Fähigkeit, Aethylendiamin zu wohlcharakterisierten Komplexsalzen zu addieren[6]).



tiefviolett

violett



tiefviolett

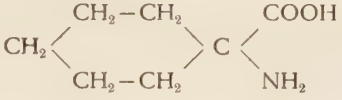
Da sie violett gefärbt sind und sich mit schön violetter Farbe in Wasser lösen, zu Lösungen, die gegen Lauge beständig sind, so

6) Siehe den experimentellen Teil.

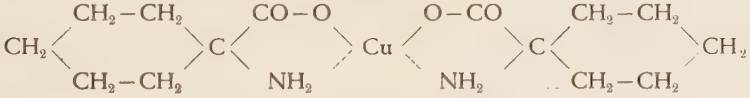
liegen hier, entsprechend den obigen Formulierungen, normale Salze der Diaethylendiaminkupferreihe vor. Bei der Einwirkung von Aethylendiamin wird also in den betainartigen inneren Komplexsalzen die Nebenvalenzbindung zwischen der aromatischen Aminogruppe und dem Kupferion gelöst, worauf sich das Kupferion koordinativ mit 2 Aethylendiaminmolekülen umgibt, deren Affinität zum Kupferion weit stärker als die der aromatischen Amine ist.

Außer mit Aminosulfonsäuren sind noch eine Reihe von Versuchen mit Aminocarbonsäuren angestellt worden, über die auch kurz berichtet werden soll.

Von Aminosäuren mit aliphatisch gebundener Aminogruppe wurde die α-Aminocyclohexancarbonsäure

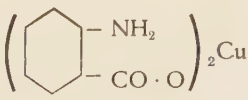


näher untersucht. Sie gibt ein tiefblaues Kupfersalz und ein grünlichgelbes Nickelsalz. Beide Verbindungen sind als normale innere Komplexsalze aufzufassen. Dem Kupfersalz insbesondere kommt die Konstitutionsformel:

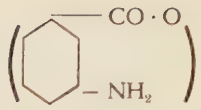


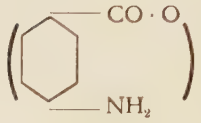
zu. Wie zu erwarten war, ist in dieser Verbindung die Komplexbindung des Kupfers so stark, daß die üblichen Reagentien wie Kalilauge und Soda in wäßriger Lösung keinen Niederschlag geben; nur Schwefelwasserstoff gibt sofort schwarzes Schwefelkupfer, im Einklang mit dem Verhalten des Glykokollkupfers.

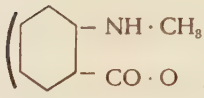
Über die von mir dargestellten Kupfersalze[7]) aromatischer Aminocarbonsäuren orientiert die folgende Übersicht:

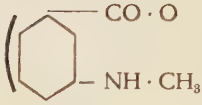
 **blaßgrün**

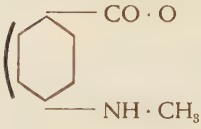
7) Über die entsprechenden Nickelsalze siehe den experimentellen Teil.

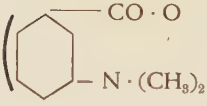

$_2Cu$; **hellblau**

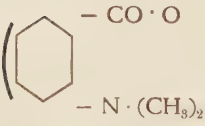

$_2Cu$; **dunkelgrün**


$_2Cu \cdot 3\,H_2O$ **gelblichgrün**


$_2Cu$; **tiefgrün**

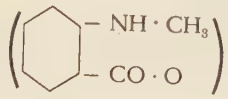

$_2Cu$; **graugrün**


$_2Cu \cdot H_2O$ **hell blaugrün**

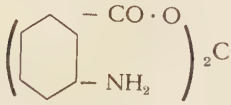

$_2Cu \cdot 2\,H_2O$ **grasgrün**

Auch diese Salze besitzen also fast ausnahmslos eine anomale Farbe. Da sie aber in Wasser fast unlöslich sind, so können wir leider keine Schlüsse darüber ziehen, ob sie zu den inneren Komplexsalzen zu rechnen sind oder nicht.

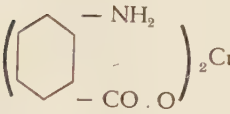
Von einigen dieser Salze ließen sich auch Pyridin- und Anilin-Additionsprodukte erhalten:



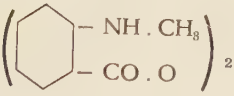
$_2Cu \cdot 2\,C_5H_5N$ **blaugrau**



$_2Cu \cdot C_5H_5N$ **blau**



$_2Cu \cdot 2\,C_5H_5N$ **hellgrün**



$_2Cu \cdot 3\,C_6H_5 \cdot NH_2$ **Dunkelgrün**

Versuchsteil.

I. Salze der Aminocarbonsäuren.

1. Salze der 1-Aminocyclohexancarbonsäure-1.[8])

a) Kupfersalz $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu \cdot H_2O$.

Erhitzt man frischgefälltes Kupferhydroxyd mit einer wässerigen Lösung der Aminosäure, so läßt sich aus der tiefblauen, eingeengten und erkalteten Lösung das tiefblaue Salz in Form schöner Kristalle zur Abscheidung bringen. Es ist ein Monohydrat und löst sich ziemlich in Wasser, nicht in Chinolin, Dioxan, Ligroin, Chloroform und Pyridin. Beim Trocknen gibt es sein Kristallwasser langsam ab, wobei es schwarzblau wird. Die wässerige Lösung gibt mit Natronlauge, Ammoniak und Alkalikarbonaten keinen Niederschlag, wohl aber mit Ferrocyankaliumlösung eine rotbraune Fällung, sowie mit Schwefelwasserstoff das schwarze Cuprisulfid. Kocht man die wässerige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so wird das Salz unter Abscheidung des schwarzbraunen Kupferoxyds zersetzt.

0.1338 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0.0067 g
0.1097 g wasserfreies Salz gaben 0.0250 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu \cdot H_2O$	4,94	5,00
% Cu nach $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu$	18,38	18,27

b) Nickelsalz $(C_7H_{12}O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Mit Nickelhydroxyd reagierte die wässerige Lösung der Aminosäure auch sehr leicht. Die aus dieser Lösung erhaltenen Kristalle sind grünlichgelb und schuppenartig. Sie lösen sich leicht in Wasser. Fügte man dieser grünen Lösung Natronlauge zu, so trat eine Fällung ein. Ebensogut riefen Alkalicarbonate bzw. -phosphate einen Niederschlag hervor. In organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

8) N. Zelinsky u. G. Stadnikow: B. **39**, 1928 (1906); **41**, 2063 (1908).

0.0922 g lufttrockenes Salz verloren bei 110°	0.0164 g
0.1160 g wasserfreies Salz gaben	0.0254 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_7H_{12}O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$	17.35	17.72
% Ni nach $(C_7H_{12}O_2N)_2Ni$	17.16	17.21

c) Zinksalz $(C_7H_{12}O_2N)_2Zn$.

Das Zinksalz erhielt ich ähnlich wie bei den anderen Verbindungen, und zwar aus der wässerigen Lösung als wasserfreie, farblose und körnige Kristalle. Es löst sich leicht in Wasser unter teilweiser Zersetzung und ist unlöslich in den obengenannten organischen Lösungsmitteln. Niederschläge ergab die wässerige Lösung mit Alkalihydroxyden und -carbonaten usw.

Das über Nacht luftgetrocknete Salz veränderte sich kaum an Gewicht beim Trocknen.

0.1280 g Salz gaben	0.0296 g ZnO
% Zn berechnet nach $(C_7H_{12}O_2N)_2Zn$	18,72
% Zn gefunden	18,58

c) Additionsverbindungen der Aminosäure mit Neutralsalzen.

1. Verbindung mit Calciumchlorid $(C_7H_{13}O_2N \cdot CaCl_2 \cdot H_2O)$.

Dampfte man eine wässerige Lösung im molekularen Verhältnis 1 : 1 von Säure und Calciumchlorid so weit ein, daß Kristallisation in Erscheinung trat, so erhielt man nach dem Erkalten schöne, farblose, kristallinische Nadeln. Nahm man einen Überschuß von Säure zu Salz, z. B. im Verhältnis 2 : 1 oder gar 4 : 1, und verfuhr man desgleichen, so fiel dieselbe Verbindung aus. Sie ist an der Luft beständig und löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in organischen Lösungsmitteln.

a) Verbindung aus einer Lösung im molekularen Verhältnis von Säure zu Calciumchlorid wie 1 : 1.

0.3548 g lufttrockenes Salz verloren bei 110°	0.0243 g
0.305 g wasserfreies Salz gaben	0.1615 g $CaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $C_7H_{13}O_2N \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$	6.62	6.85
% Calcium nach $C_7H_{13}O_2N \cdot CaCl_2$	15.75	15.54

b) Verbindung aus einem Ansatz von Säure zu Calciumchlorid wie 2 : 1.

0.3707 g lufttrocknes Salz verloren bei 110°	0.0243 g
0.2926 g wasserfreies Salz gaben	0.1580 g $CaSO_4$
% H_2O gefunden:	6.55
% Calcium gefunden:	15.90

c) Verbindung aus einem Ansatz von Säure zu Calciumchlorid wie 4 : 1.

0.2802 g lufttrocknes Salz verloren bei 110°	0.0188 g
0.2050 g wasserfreies Salz gaben	0.1102 g $CaSO_4$
% H_2O gefunden:	6.71
% Calcium gefunden:	15.83

2. Verbindung mit Zinkchlorid: $C_7H_{13}O_2N \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$.

Die Aminosäure vereinigte sich weiter mit Zinkchlorid zu farblosen, glänzenden Kristallen, deren Entstehung, dem vorigen Salz entsprechend, auch unabhängig von den Verhältnissen des Ansatzes ist. Sie sind in Wasser gut löslich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

a) Verbindung aus einer Lösung von Säure zu Zinkchlorid wie 1 : 1.

0.1674 g lufttrocknes Salz verloren bei 110°	0.0103 g
0.161 g wasserfreies Salz gaben	0.1054 g $ZnNH_4PO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $C_7H_{13}O_2N \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$	6.06	6.15
% Zn nach $C_7H_{13}O_2N \cdot ZnCl_2$	23.41	24.00

b) Verbindung aus einer Lösung von Säure zu Zinkchlorid wie 4 : 1.

0.2016 g lufttrocknes Salz verloren bei 110°	0.0125 g
0.1978 g getrocknetes Salz gaben	0.1284 g $ZnNH_4PO_4$

% H_2O gefunden:	6.2
% Zn gefunden:	23.79

3. Ich habe weiter versucht, einige Verbindungen der Säure mit Kaliumjodid und Kaliumbromid zu bekommen. Es gelang leider nicht, denn die auskristallisierten Produkte zeigten nach der Umkristallisation immer verschiedenen Metallgehalt. Es war auch ergebnislos, wenn man die Verhältnisse des Ansatzes variierte.

2. Salze der Anthranilsäure.

Da die folgenden drei Salze der Anthranilsäure, sowohl in kaltem wie auch in warmem Wasser unlöslich sind, ist die Darstellung jener Salze mittels des Metallhydroxyds nicht gut möglich. Ich ließ sodann die wässerige anthranilsaure Lösung und das entsprechende Metallacetat, das man ebenfalls in Wasser gelöst hat, miteinander reagieren. Der Niederschlag trat beim Mischen fast gleich in Erscheinung und vermehrte sich mit der Zeit. Das Produkt, seiner Unlöslichkeit in Wasser und damit seiner guten Auswaschbarkeit wegen, erhielt ich ganz leicht in reinem Zustande. Die 3 Salze verhalten sich untereinander fast ganz gleich, so daß alle kristallwasserfrei sind und unlöslich in Wasser, Dioxan, Chinolin und Pyridin, nur mit der Ausnahme, daß das Zinksalz in warmem Pyridin löslich ist.

a) Anthranilsaures Kupfer $(C_7H_6O_2N)_2Cu$[9]).

Das Kupfersalz bildet feine, blaßgrüne Kristalle und wurde durch Erwärmen in Pyrindin schwarzbraun. Sehr wahrscheinlich wurde es dadurch zersetzt.

0.0948 g Salz gaben:	0.0222 g CuO
% Kupfer berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Cu$:	18.94
% Kupfer gefunden:	18.71

b) Anthranilsaures Nickel $(C_7H_6O_2N)_2Ni$.

Das Nickelsalz ist grünlichweiß und kristallinisch. Beim Erwärmen in Pyridin erlitt es keine Änderung.

9) Hübner u. Petermann, A. **149**, 137 (1869).

0.1274 g Salz gaben	0.0288 g NiO
% Nickel berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Ni$:	17.77
% Nickel gefunden:	17.76

c) Anthranilsaures Zink $(C_7H_6O_2N)_2Zn$.

Das seidenglänzende, farblose, fein-kristallinische Zinksalz löst sich leicht in warmem Pyridin unter hellbrauner Färbung. Aus dieser Lösung konnte das Salz nicht direkt durch Abkühlen auskristallisiert werden. Erst nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Abpressen des Rückstandes auf Ton erhielt ich es als ganz schwachbraun gefärbte, farblose Kristalle, die ihren Pyridingehalt allmählich beim Aufbewahren, rascher im Vakuum und innerhalb weniger Stunden bei 110°, vollständig verloren.

0.1227 g Zinksalz gaben	0.0294 g ZnO
% Zink berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Zn$	19.39
% Zink gefunden:	19.26

Die Pyridinverbindung des Zinksalzes hat die Formel:

$$(C_7H_6O_2N)_2Zn \cdot C_5H_5N.$$

0.1708 g Pyridinverbindung verloren bei 110°	0.0344 g
% Pyrindin berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Zn \cdot C_5H_5N$	18.97
% Pyridin gefunden:	20.14

3. Salze der Monomethylanthranilsäure[10]).

a) Bariumsalz $(C_8H_8O_2N)_2Ba \cdot 4\,H_2O$.

Ich trug nach und nach eine berechnete Menge Bariumkarbonat in die warme wässerige Lösung der Säure ein. Unter starker Gasentwicklung löste sich das Karbonat allmählich auf. Die Lösung wurde dann abfiltriert und auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daß sich ein Kristallhäutchen zu bilden begann. Ich brachte es durch ein paar Tropfen Wasser wieder in Lösung und ließ die Flüssigkeit erkalten. Es schied sich dann das rohe Ba-salz der Säure allmählich aus. Durch Umkristallisation aus Wasser mittels Tierkohle ließ es sich in farblosen, körnigen Kristallen erhalten, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind.

10) Willstätter u. Kahn, B. **37**, 405 (1904).

0.1119 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0.0159 g
0.0758 g „ „ gaben 0.0346 g $BaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_8O_2N)_2Ba \cdot 4H_2O$	14.14	14.21
% Ba nach „	26.96	26.87

b) Nickelsalz $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot H_2O$.

Eine gewogene Menge der reinen Säure wurde unter vorsichtigem Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht und mit einer aequivalenten Menge schwefelsauren Nickels, die auch in Wasser gelöst ist, versetzt. Aus der Lösung wurde dann ein grünlichweißes, kristallinisches Pulver niedergeschlagen. Es ist das Nickelsalz in Form eines Monohydrats. Trocknete man es bei 110°, so wurde es ohne Farbänderung wasserfrei. In Wasser löst es sich sehr wenig; in organischen Lösungsmitteln, einschließlich Pyridin und Anilin ist es unlöslich.

0.0978 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0.0046 g
0.1086 g wasserfreies Salz gaben 0.0226 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot H_2O$	4.78	4.71
% Ni nach $(C_8H_8O_2N)_2Ni$	16.36	16.35

c) Kupfersalz $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 3H_2O$.

Aus einer neutralen, durch Auflösung der Säure in verdünntem Ammoniak erhaltenen Lösung entstand beim Zusatz von Kupfersulfatlösung ein gelblichgrünes Salz, das 3 Moleküle Wasser enthält. Beim Trocknen verändert sich die Farbe des wasserhaltigen Salzes nicht.

0.0998 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0.0130 g
0.0896 g wasserfreies Salz gaben 0.0197 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 3H_2O$	12.94	13.03
% Cu nach $(C_8H_8O_2N)_2Cu$	17.48	17.56

Es ist wenig löslich in Wasser; die wässerige Lösung ist grün und ergibt mit Natronlauge langsam einen Niederschlag. Es löst sich

weiter klar in Chloroform, Aceton, Chinolin, Pyridin und Anilin. Aus Pyridin läßt es sich leicht als schöne, blaugraue, glänzende, feine Kristalle, unter dem Mikroskop kleine Täfelchen, erhalten, wobei es 2 Moleküle Pyridin erhält. Die Pyridinverbindung ist an der Luft ziemlich beständig und gibt den Pyridingehalt erst bei 110° allmählich ab. Der zurückbleibende Rest ist schwarzblau.

0.1156 g Pyridinverbindung verloren bei 110°	0.0351 g
% Pyridin berechnet nach $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2C_5H_5N$:	30.31
% Pyridin gefunden:	30.36

Die Anilinverbindung, die man aus der grünen Anilinlösung kristallinisch erhält, ist dunkelgrün:

0.1142 g Anilinverbindung gaben	0.0141 g CuO
% Cu berechnet nach $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 3C_6H_7N$:	9.89
% Cu gefunden:	9.86

4. Salze der m-Aminobenzoesäure[11])[12]).

a) Kupfersalz $(C_7H_6O_2N)_2Cu$.

Aus der Lösung der Aminosäure, die man mit Kupferacetat versetzt hat, erhielt ich ein hellblaues, kristallinisches Produkt. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Chinolin und Dioxan, löslich in warmer Essigsäure und Pyridin.

0.0713 g Salz gaben	0.0165 g CuO
% Kupfer berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Cu$:	18.94
% Kupfer gefunden:	18.48

Die Additionsverbindung des Salzes mit Pyridin zeigt die gleiche Farbe wie das Salz selbst und ist auch fein kristallinisch.

0.0686 g Pyridinverb.	0.0132 g CuO
% Kupfer berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Cu \cdot C_5H_5N$:	15.33
% Kupfer gefunden:	15.37

b) Nickelsalz $(C_7H_6O_2N)_2Ni$.

Durch Reagieren der 3-Aminobenzoesäure in wässeriger Lösung mit Nickelacetat bildet sich beim Auskristallisieren der eingedampf-

11) Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II Tl. I (Leipzig 1902), S. 573.
12) Grieß, A. **117** 2. Anm. Vgl. Gerland A. **91**, 188 (1854).

ten Lösung ein Niederschlag, der aus grünen, feinen Kristallen besteht. Er ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser, Benzol, Dioxan und Ligroin, dagegen löslich in warmem Chinolin, Pyridin und Essigsäure.

0.0816 g Salz gaben	0.0184 g NiO
% Nickel berechnet:	17.77
% Nickel gefunden:	17.72

Die Lösung in Pyridin ist tiefblau; ich bekam daraus, nach dem Eindampfen und Erkalten, ein hellgrünes Produkt.

0.1302 g Pyridinverb.	0.0170 g NiO
% Nickel berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Ni \cdot 3C_5H_5N$ ·	10.34
% Nickel gefunden:	10.26

c) Zinksalz $(C_7H_6O_2N)_2Zn$.

Das Zinksalz, dargestellt durch Reagieren der wässerigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat, ist ein körniger Niederschlag von schwachrosa-weißer Farbe und kristallinischer Natur. Es ist unlöslich in warmem und kaltem Wasser, Dioxan, Ligroin und Chinolin, löslich dagegen in warmer Essigsäure und Pyridin.

0.0726 g Zinksalz	0.0175 g ZnO
% Zn berechnet:	19.39
% Zn gefunden:	19.36

Die Pyridinlösung ist hellbraun; aus ihr kristallisiert eine fast farblose Additionsverbindung aus.

0.2418 g Pyridinverb. verloren bei 110°	0.0448 g
% Pyridin berechnet nach $(C_7H_6O_2N)_2Zn \cdot C_5H_5N$ ·	18.97
% Pyridin gefunden:	18.44

5. Salze der m-Monomethylaminobenzoesäure[13]).

a) Nickelsalz $(C_8H_8O_2N)_2Ni$.

Mittels einer gewogenen Menge wasserfreier Soda brachte ich die Säure in Lösung; setzt man dieser Lösung Nickelsulfatlösung

13) Houben, B. **43**, 210 (1910).

zu, so erhält man anfangs eine klare, grüne Lösung, dann allmählich feine, mattgrüne Kristalle, die bei 110° hellgrün werden. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser und zwar unter sehr schwachgrüner Färbung. In Aceton, Chloroform und Dioxan sind sie unlöslich. In warmem Pyridin und Anilin dagegen lösen sie sich leicht unter grüner Färbung.

0.1568 g Salz	0.0328 g NiO
% Ni berechnet:	16.36
% Ni gefunden:	16.44

b) Kupfersalz $(C_8H_8O_2N)_2Cu$.

Dieses Salz scheidet sich sofort aus, wenn man die neutrale Natriumsalzlösung der Säure mit Kupfersulfat versetzt. Es stellt ein wasserfreies, tiefgrünes, feinkristallinisches Produkt dar. Bei 110° verändert es seine Farbe nicht. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Aceton und Dioxan, löslich aber in Anilin und Pyridin. Beide Lösungen sind grün. In Ammoniak löst es sich ganz leicht unter tiefblauer Färbung.

0.0902 g Salz	0.0197 g CuO
% Cu berechnet:	17.44
% Cu gefunden:	17.45

6. Salze der 3-Dimethylaminobenzoesäure[14]).

a) Nickelsalz $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot 7H_2O$.

Dieses Salz erhielt ich aus einer konzentrierten Lösung, die das Natriumsalz der Säure und schwefelsaures Nickel in stöchiometrischem Verhältnis enthielt. Es besteht aus grünen, glitzernden, grobkörnigen Kristallen. In entwässertem Zustande sind sie matt strohgelb und nehmen die grüne Farbe beim Anfeuchten nicht mehr an. In Wasser lösen sie sich wenig und die grüne Lösung reagiert mit den gewöhnlichen Reagenzen in der Weise, daß die Metallionen in ihr nachweisbar sind. In organischen Lösungsmitteln sind sie dagegen unlöslich. Erwärmt man das Salz in Pyridin oder in Anilin, so wird es gelb, wobei es anscheinend entwässert wird.

14) Cumming, C. 1906 II 1007.

0.1088 g lufttrocknes Salz	0.027 g H_2O
0.1586 g wasserfreies Salz	0.0306 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot 7H_2O$	24.58	24.81
% Ni nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	15.17	15.16

b) Kupfersalz $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu \cdot H_2O$.

Da dieses Salz in Wasser so gut wie unlöslich ist, so scheidet es sich schon beim Zusammengeben der beiden Komponenten-Lösungen, von denen die eine das Natriumsalz der Säure und die andere das entsprechende Metallsulfat enthält, fast sofort aus. Es ist hellblau-grün und fein kristallinisch, unlöslich in Chloroform, Aceton, Dioxan und Chinolin, dagegen grün löslich in Pyridin und Anilin. Das Salz verändert beim Erwärmen seine Farbe fast gar nicht.

0.0944 g lufttrocknes Salz	0.0042 g H_2O
0.1036 g wasserfreies Salz	0.0208 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu \cdot H_2O$	4.39	4.45
% Cu nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$	16.23	16.04

7. Salze der 4-Aminobenzoesäure[15])[16]).

Durch Reagieren des Acetats des entsprechenden Metalls mit einer wässerigen Lösung von 4-Aminobenzoesäure erhielt ich, ganz ähnlich wie bei den beiden anderen Säuren, das entsprechende Salz der Säure. Sie alle sind unlöslich in kaltem wie in warmem Dioxan, Ligroin, Chloroform; löslich aber in Essigsäure, Pyridin und Chinolin.

a) Zinksalz $(C_7H_6O_2N)_2Zn$.

Das Zinksalz bildet mattweiße Kristalle und gibt mit Pyridin eine ebenfalls farblose Verbindung.

0.1134 g lufttrocknes Zinksalz	0.0276 g ZnO
0.1654 g Pyridinverb.	0.0270 g ZnO

15) Lucius A. Bigelow. Journ. of am. chem. society **41**, 1559 (1919).
16) Wilbrand, Beilstein A. **128**, 264; Widmann A. **193**, 233 (1878).

	Berechnet:	Gefunden:
% Zn nach $(C_7H_6O_2N)_2Zn$	19.39	19.55
% Zn nach $(C_7H_6O_2N)_2Zn \cdot 2C_5H_5N$	13.32	13.11

b) Nickelsalz $(C_7H_6O_2N)_2Ni$.

Das Nickelsalz ist hellgrün gefärbt und vereinigt sich mit Pyridin zu einem Additionsprodukt von derselben Farbe.

0.1309 g lufttrocknes Nickelsalz	0.0294 g NiO
0.1285 g Pyridinverb.	0.0150 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% Ni nach $(C_7H_6O_2N)_2Ni$	17.77	17.66
% Ni nach $(C_7H_6O_2N)_2Ni \cdot 4C_5H_5N$	9.07	9.17

c) Kupfersalz $(C_7H_6O_2N)_2Cu$.

Das Kupfersalz ist grün und kristallinisch. Aus der grünen Pyridinlösung scheidet es sich als hellgrüne kristallinische Verbindung aus.

0.0674 g lufttrocknes Kupfersalz	0.0158 g CuO
0.0897 g Pyridinverb.	0.0142 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% Cu nach $(C_7H_6O_2N)_2Cu$	18.94	18.73
% Cu nach $(C_7H_6O_2N)_2Cu \cdot 2C_5H_5N$	12.88	12.64

8. Salze der 4-Monomethylaminobenzoesäure[17]).

a) Nickelsalz $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Ich bereitete dieses Salz durch Umsetzen der in wässeriger Sodalösung gelösten Säure mit aequivalenter Menge schwefelsauren Nickels in wässeriger Lösung. Nach dem Zusammengießen war die Lösung zunächst ganz klar. Erst später begann die Ausscheidung der grünen, feinen, körnigen Kristalle, die unter dem Mikroskop aus kleinen, aber dicken, durchsichtigen, rhombischen Täfelchen bestehen. An der Luft getrocknet bilden sie ein schwachgelbgrünes, kristallinisches Pulver, das in völlig entwässertem Zustande gelblich

17) Houben u. Schottmüller, B. **42**, 3739, vgl. Johnston C. 1906 II 1006.

ist. In Wasser löst sich das Salz sehr wenig und die wässerige Lösung ist nur schwachgrün gefärbt. In kaltem Pyridin und Anilin löst es sich ebenfalls nur wenig.

0.0882 g lufttrocknes Salz	0.0148 g H_2O
0.0724 g wasserfreies Salz	0.0151 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_8O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$	16.72	16.78
% Ni nach $(C_8H_8O_2N)_2Ni$	16.36	16.39

b) Kupfersalz $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$.

Ich führte zuerst die Säure mittels Soda in das Natriumsalz über und setzte dann eine berechnete Menge Kupfersulfat in Lösung zu. Gleich nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen trat ein blaugrüner, flockiger Niederschlag auf. Dieser wurde aber nach kurzer Zeit in graugrüne, feinkörnige Kristalle umgewandelt. Das Salz wird bei 110° entwässert, wobei die Farbe des Salzes erhalten bleibt. In Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht mit grüner Farbe in Pyridin und Anilin.

0.1078 g lufttrocknes Salz	0.0098 g H_2O
0.1023 g „ „	0.0207 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_8O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$	9.01	9.09
% Cu nach „	15.90	16.17

9. Salze der 4-Dimethylaminobenzoesäure[18]).

a) Nickelsalz $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot 7H_2O$.

Auf Zusatz einer Nickelsulfatlösung zu einer Natriumsalzlösung der Säure erhielt ich zunächst eine klare, grüne Lösung und daraus schließlich eine reichliche Menge von Kristallen, die, an der Luft getrocknet, schöne, glitzernde, weißlich-himmelblaue Kristalle bildeten. Sie nehmen in wasserfreiem Zustande eine mehr gelbliche Farbe an. In Wasser lösen sie sich wenig, unter teilweiser

18) Michler, B. 9, 401 (1876).

Zersetzung, auf; die abfiltrierte Lösung ist schwach grün gefärbt und gibt die Reaktionen auf Metallionen. In kaltem Chinolin, Pyridin und Anilin sind die Krystalle wenig löslich, wohl aber restlos in warmen Lösungsmitteln. Die Pyridinlösung ist grün und die des Anilins gelblichgrün.

0.1064 g lufttrocknes Salz	0.0262 g H_2O
0.0802 g wasserfreies Salz	0.0156 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot 7H_2O$	24.58	24.63
% Ni nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	15.17	15.29

b) Kupfersalz $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$.

Dieses Salz schied sich, als die neutrale Natriumsalzlösung mit einer Kupfersulfatlösung versetzt wurde, als flockiger, amorpher, voluminöser Niederschlag aus, der sich aber bereits nach kurzer Zeit in eine kristallinische Masse umwandelte. Diese ist, an der Luft getrocknet, tief grasgrün und in wasserfreiem Zustande graugrün. Sie löst sich wenig und fast farblos in Wasser. Fügt man Natronlauge hinzu, so wird sie langsam blau und es entsteht ein Niederschlag. Sie löst sich weiter in kaltem Pyridin und Anilin. Die Chinolin- und Anilinlösungen des Salzes werden beim Erhitzen zersetzt, wobei sie braun werden und ein Niederschlag entsteht.

0.1085 g lufttrocknes Salz	0.0094 g H_2O
0.1611 g wasserfreies Salz	0.0328 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$	8.41	8.67
% Cu nach $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$	16.23	16.26

II. Salze der Aminosulfonsäuren.

1. Salze des Taurins (2-Aminoäthansulfonsäure-1).

a) Bariumsalz $(C_2H_6O_3NS)_2Ba$.

Durch Behandeln der Lösung von Taurin in Wasser mit Bariumoxyd erhielt ich eine Verbindung von farblosen, kleinen, glänzenden Kristallen, die sich zu Blättchen vereinigten. Sie waren wasserfrei, in Wasser leicht löslich und zogen an der Luft Kohlensäure an, da die der Luft ausgesetzten Kristalle beim Auflösen in Wasser einen Rückstand gaben, der mit Salzsäure CO_2 entwickelte.

0.1638 g Ba-Salz	0.0987 g $BaSO_4$
% Ba berechnet nach $(C_2H_6O_3NS)_2Ba$:	35.63
% Ba gefunden:	35.45

b) Versuche zur Darstellung von Kupfer- und Nickelsalz.

Taurin reagierte nicht mit Kupfer- oder Nickelhydroxyd, gleichgültig, ob man bei Zimmertemperatur oder kochend arbeitete. Aus der Lösung, die Taurin und das Acetat des entsprechenden Metalles enthielt, schied es sich nach dem Verdunsten oder Eindampfen stets unverändert ab. Setzte man die Lösung des Bariumsalzes mit Kupfer- bzw. Nickelsulfat um, so war das von Bariumsulfat befreite Filtrat nur sehr schwach blau; die aus der eingedampften Lösung abgeschiedenen, schwachblauen, säulenförmigen Kristalle wurden beim Absaugen oder, noch leichter, beim Waschen mit ein paar Tropfen Wasser wieder weiß. Dampfte ich die Lösung fast zur Trockne ein und preßte dann den Rückstand auf Ton ab, so erhielt ich uneinheitlich gefärbte Kristalle, die hauptsächlich aus Taurin bestanden, wie die verschiedenen Analysen ohne Zweifel bewiesen. Setzte ich der neutralen Lösung von Taurin in wässeriger Soda Kupfersulfat zu, so trat gleich ein flockiger, voluminöser Niederschlag in Erscheinung, der nach längerer Zeit gelblichgrün, kristallinisch wurde. Er war wasserfrei und besaß einen hohen Kupfergehalt.

0.0682 g Salz	0.0420 g CuO
% Cu gefunden	50.7

Daß es sich hier um ein Salz von Taurin handelt, ist des hohen Kupfergehaltes wegen sehr unwahrscheinlich.

c) Versuche zur Darstellung von Neutralsalzverbindungen mit Taurin.

Dem Taurin geht die Fähigkeit ab, sich mit Neutralsalzen zu vereinigen. Es verband sich weder mit Calcium-, Barium- und Zinkchlorid, noch mit Kupfer- und Nickelsulfat. Aus der gemeinschaftlichen Lösung von Taurin und Bariumchlorid, Kupfer- und Nickelsulfat erhielt ich jedesmal zuerst Taurin und dann ein Gemisch von Taurin und Neutralsalz; bei den anderen zwei Salzen dagegen bekam ich gar keine Kristalle, sondern nur eine sehr zähe Flüssigkeit.

2. Salze der Benzolmonosulfonsäure[19]).

a) Calciumsalz $(C_6H_5O_3S)_2Ca \cdot 2H_2O$.

Calciumoxyd löste sich leicht in heißer, wässeriger, benzolsulfonsaurer Lösung auf. Durch Einengen der Lösung ist das Salz in farblosen, stangenförmigen Kristallen zu erhalten.

0.3236 g lufttrocknes Salz	0.0302 g H_2O
0.3388 g " "	0.1182 g $CaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_5O_3S)_2Ca \cdot 2H_2O$	9.23	9.32
% Ca nach $(C_6H_5O_3S)_2Ca \cdot 2H_2O$	10.27	10.28

b) Nickelsalz $(C_6H_5O_3S)_2Ni \cdot 6H_2O$.

Das Nickelsalz entstand aus der eingedampften und erkalteten grünen Lösung von benzolsulfonsaurem Natrium und Nickelsulfat als hellgrüne, seidenglänzende Blättchen, die nach ihrer Wasserabgabe etwas grünlichgelb aussahen. Sie lösen sich leicht in Wasser.

19) L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers. 23. Aufl. 1933, Seite 183.

0.8316 g lufttrocknes Salz	0.1863 g H_2O
0.5270 g „ „	0.0820 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_5O_3S)_2Ni \cdot 6H_2O$	22.43	22.40
% Ni nach „	12.21	12.23

c) Kupfersalz $(C_6H_5O_3S)_2Cu \cdot 6H_2O$.

Ließ ich die mit Kupfersulfat versetzte Lösung von benzolsulfonsaurem Natrium in Wasser auf dem Wasserbade eindampfen, so schieden sich nach dem Erkalten reichlich schwachgrün-blaue, sehr feine Prismen aus, die sich langsam zu größeren Blättchen aneinanderlagerten. Beim Trocknen gaben sie ihren Wassergehalt vollständig ab, wobei sie eine bläuliche Farbe und ein mattes Aussehen bekamen. In entwässertem Zustande ließen sie sich auch leicht pulverisieren. Sie sind löslich in Wasser und in Anilin. Die Anilinlösung ist grün, wurde aber an der Luft oder beim Erwärmen braun, wobei sich das Salz zersetzte.

1.1674 g luftgetrocknetes Salz	0.2661 g H_2O
0.4542 g „ „	0.0750 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_5O_3S)_2Cu \cdot 6H_2O$	22.24	22.80
% Cu nach „	13.09	13.19

Um die Anilinverbindung zu erhalten, feuchtete ich das getrocknete Salz mit wenig, frisch destilliertem, möglichst farblosem Anilin an und mischte beides so gut durcheinander, daß eine gleichmäßige Verteilung des letzteren gewährleistet war. Ich preßte dann die breiartige Masse auf Ton ab, bis das Produkt nicht mehr feucht erschien. Das Produkt ist dunkelgrün und verliert an der Luft leicht seinen überschüssigen Anilingehalt, dagegen das gebundene Anilin nur sehr langsam. Beim Erhitzen oder Trocknen zersetzt es sich allmählich unter Schwärzung. In Wasser und Aether ist es unlöslich, wohl aber gut löslich in Alkohol.

0.1192 g Anilinverb.		0.0143 g CuO
% Cu nach $(C_6H_5O_3S)_2Cu \cdot 3C_6H_5NH_2$	berechnet:	9.68
% Cu	gefunden:	9.58

3. Salze der Orthanilsäure[20])[21]).

a) Calciumsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ca \cdot 2H_2O$.

Die warme, wässerige Lösung der Säure wirkt sehr stark auf Calciumkarbonat unter lebhafter Gasentwicklung ein. Da das gebildete Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist, mußte das Eindampfen der Lösung so weitgehend geschehen, daß sich eine ziemlich dicke Kristallhaut bildete. Dann versetzte ich sie mit reichlichem Alkohol. Beim Stehen oder Schütteln schied sich das farblose, nadelförmige Produkt in reichlicher Menge ab. Es ist luftbeständig und ganz leicht, neutral und farblos in Wasser löslich, dagegen fast unlöslich in Alkohol. Die konzentrierte Lösung des Salzes gab mit Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, der neben Calciumsulfat noch eine leicht zersetzliche, farblose, tafelförmig kristallisierende Verbindung enthielt, vermutlich ein Additionsprodukt der Säure mit Schwefelsäure. Durch Zugabe von Schwefelsäure zur verdünnten Salzlösung entstand zunächst keine Fällung, erst nach einiger Zeit kam der Calciumsulfat-Niederschlag zum Vorschein.

0.8152 g Salz	0.0696 g H_2O
0.3070 g Salz	0.1004 g $CaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Ca \cdot 2H_2O$	8.57	8.54
% Ca nach „	9.56	9.63

b) Nickelsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$.

Ich erhielt das Salz aus der wässerigen Lösung, die durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Orthanilsäure auf Nickelhydroxyd entstand. Es besteht aus hellgrünen, tafelförmigen Kristallen und ist nach dem Entwässern grünlichweiß. Es löst sich leicht und zwar grünlichgelb in Wasser, bläulichgrün in Anilin, gelblichgrün in Pyridin und rosa in Aethylendiamin.

0.6146 g Salz	0.0735 g H_2O
0.3998 g Salz	0.0656 g NiO

20) Bretschneider J.Pr. (2) **55**, 286, 291; Bamberger, Rising B. **34**, 249.
21) E. Bamberger B. **27**, 1347 (1890); A. Wohl, B. **27**, 1432 (1890).

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$	11.83	11.95
% Ni nach „	12.84	12.89

c) Kupfersalz.

1. Wasserfreies Kupfersalz $(C_6H_6O_3NS)_2Cu$. Fügte ich einer stark genug eingedampften, wässerigen Lösung von Orthanilsäure, in der eine berechnete Menge des Kupferhydroxyds gelöst war, so viel Alkohol hinzu, daß die Lösung stark nach Alkohol roch, so fielen nach langem Stehen allmählich gelblichgrüne, gut ausgebildete, säulenförmige Kristalle aus, die wasserfrei waren. Sie lösten sich wenig in Wasser, Pyridin und Anilin, leicht in Aethylendiamin unter blauvioletter Färbung.

0.3065 g Salz	0.0596 g CuO
% Cu berechnet nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu$	15.59
% Cu gefunden:	15.53

2. Tetrahydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$. Das Salz wurde durch langsames Auskristallisieren einer mit Kupfersulfat versetzten Lösung von orthanilsaurem Natrium oder durch Selbstumwandlung des zunächst aus der genannten Lösung ausgefallenen grünlichgelben Produktes beim Stehen in der Mutterlauge erhalten. Es besteht aus dunkelgrünen, rhomboederähnlicher Kristallen. Beim Trocknen wird es in der Hitze gelbbraun und in der Kälte wieder grünoliven. Feuchtet man das getrocknete Salz mit Wasser an, so wird es langsam wieder grün. Es löst sich wenig in Wasser mit schwachgelblichgrüner Farbe, ebenfalls wenig in Pyridin und in Anilin mit blauer, und leicht in Aethylendiamin mit blauvioletter Farbe.

0.1052 g Salz	0.0158 g H_2O
0.1052 g Salz	0.0174 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	15.02	15.02
% Cu	13.25	13.21

3. Dihydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2H_2O$. Das Salz erhielt ich durch Reagieren des Natriumsalzes der Säure in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat und durch Schütteln der tiefgrünen Lösung als grün-

lichgelbe, tafelförmige Kristalle, die sich in der Lösung langsam in das dunkelgrüne Tetrahydrat umwandelten. Es ist ziemlich löslich in Wasser, stimmt aber in den sonstigen Eigenschaften mit den anderen Kupfersalzen sehr gut überein.

0.1048 g Salz	0.0088 g H_2O
0.1439 g Salz	0.0260 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2H_2O$	8.12	8.40
% Cu nach „	14.33	14.43

4. Verbindung mit Aethylendiamin $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2 \cdot 4H_2O$. Dampft man die blauviolette, äthylendiaminhaltige Lösung des Salzes bis zum Beginn der Kristallisation ein und bringt man die ausgeschiedenen Kristalle durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasser wieder in Lösung und läßt erkalten, so erhält man nach einiger Zeit eine reichliche Menge violetter Kristalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zeigte keine Änderung mit Natronlauge, Ammoniak und Natriumphosphat. Jedoch wurde sie durch Natriumkarbonat blau, durch Ferricyankalium grünlichgelb und durch Cyankalium entfärbt. Schwefelwasserstoff erzeugte in der Lösung einen schwarzen Niederschlag von Cuprisulfid.

0.0990 g Salz	0.0121 g H_2O
0.0794 g Salz	0.0106 g CuO
0.0819 g Salz bei 17° und 766 mm	9.8 ccm N_2

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	12.01	12.22
% Cu	10.60	10.66
% N	14.01	14.21

Das Salz verlor seinen Wassergehalt beim Trocknen vollständig und gab einen Rückstand der Formel $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2$ zurück.

0.0869 g getrocknetes Salz	0.0131 g CuO
0.1208 g getr. Salz bei 20°, 770 mm	16.40 ccm N_2

	Berechnet:	Gefunden:
% Cu nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2$	12.04	12.05
% N nach „	15.92	16.04

4. Salze der Metanilsäure.

a) Calciumsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ca$.

Das Salz wurde durch Ausfällen einer durch Einwirkung von metanilsaurer Lösung auf Calciumkarbonat entstandenen und eingeengten Lösung mittels Alkohol dargestellt. Es bestand aus farblosen, nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen und in Alkohol unlöslichen Kristallen, die wasserfrei waren.

0.4024 g Salz	0.1440 g $CaSO_4$
% Ca berechnet:	10.44
% Ca gefunden:	10.53

b) Nickelsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ni$.

Ich erhielt das Salz durch Fällung mittels Alkohol aus der konzentrierten und eingeengten Lösung, die das Natriumsalz der Säure und Nickelsulfat enthielt. Es bildet wasserfreie, hellgrünlich-weiße, feine Kristalle, die in Wasser grünlichgelb und neutral, in Alkohol aber nur minimal löslich sind. Weiter lösen sie sich leicht in warmem Anilin (blaugrün), in warmem Pyridin (gelbgrün) und in Aethylendiamin (rosa).

0.5596 g Salz	0.0807 g NiO
% Ni berechnet nach $(C_6H_6O_3NS)_2Ni$:	14.57
% Ni gefunden:	14.42

c) Kupfersalz.

1. Dihydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2H_2O$. Kupferhydroxyd löste sich leicht in kochender, wässeriger, metanilsaurer Lösung auf. Ich dampfte die ziemlich konzentrierte Lösung schnell zur Kristallisation ein und versetzte sie mit einer reichlichen Menge Alkohol. Die sehr feinen, gelblichgrünen Kristalle schieden sich nach längerer Zeit allmählich aus und wurden nach scharfem Absaugen über Calciumchlorid getrocknet. Sie sind in Wasser ziemlich schwer löslich; die wässerige Lösung ist gelblichgrün und neutral. Beim Trocknen verlieren sie ihren Wassergehalt vollständig, verändern aber ihre Farbe nicht. Beim Erhitzen verpuffen sie etwas unter

Bildung von kleinen Säulen und verkohlen dann langsam. Sie lösen sich wenig in kaltem Pyridin, leicht und blau in warmem Anilin und leicht und blauviolett in Aethylendiamin.

0.4786 g Salz	0.0388 g H_2O
0.5710 g	0.1018 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	8.12	8.10
% Cu	14.33	14.24

2. Tetrahydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$. Dieses Salz bekam ich aus der kalten, konzentrierten, mit Kupfersulfat versetzten Lösung des Natriumsalzes der Säure bei langsamem Auskristallisieren. Es besteht aus dunkelgrünen, leuchtenden, grobkörnigen, in Wasser wenig löslichen Kristallen, die in der Wärme braunolivfarben und in der Kälte dunkelgrün sind. Sie lösen sich leicht in warmem Pyridin mit grüner, in warmem Anilin mit blauer und in Aethylendiamin mit blauvioletter Färbung.

0.1374 g Salz	0.0211 g H_2O
0.1374 g Salz	0.0224 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$	15.02	15.36
% Cu nach „	13.25	13.02

3. Trihydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 3H_2O$. Dieses labile Salz erhält man dadurch, daß man es aus der obengenannten, aus dem Natriumsalz der Säure und Kupfersulfat bestehenden Lösung durch Schütteln schnell ausfällt. Es besteht aus grünlichgelben, langen, nadelförmigen Kristallen, die in entwässertem Zustande in der Kälte grünlichgelb sind, während sie in der Wärme gelbbraun erscheinen. Sie wandeln sich in der Lösung langsam in das schwarzgrüne Tetrahydrat um und besitzen eine etwas größere Löslichkeit als letzteres.

0.1210 g Salz	0.0142 g H_2O
0.1210 g Salz	0.0208 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	11.70	11.74
% Cu	13.73	13.73

4. Verbindung mit Aethylendiamin $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2$. Dieses Salz konnte ich nicht durch Eindampfen der blauvioletten Lösung kristallinisch erhalten, denn die so behandelte Flüssigkeit war syrupartig und ölig. Die geeignetste Methode ist die, daß man eine konzentrierte, äthylendiaminhaltige Lösung des Salzes in der Kälte zubereitet und dieser eine reichliche Menge absoluten Alkohols zusetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Salz in wasserfreier Form als schöne, gut ausgebildete, rosaviolette Kristalle aus, die in Wasser leicht löslich sind. Die wäserige Lösung zeigt keine Änderung mit Natronlauge, Ammoniak und Natriumphosphat. Dagegen wird sie durch Kochen mit Natronlauge blau. Sie wird weiter durch Natriumkarbonat blau gefärbt und durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Cuprisulfid zersetzt.

0.1675 g Salz	0.0252 g CuO
0.1152 g Salz bei 20°, 770 mm	15.50 ccm N_2

	Berechnet:	Gefunden:
% Cu nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2$	12.04	12.02
% N nach	15.92	15.89

Bei einer Temperatur von 110° verlor die Verbindung ein Molekül des Aethylendiamins und ließ einen Rückstand der Formel $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot C_2H_8N_2$ zurück.

0.1390 g Salz verloren bei 110°	0.0161 g
0.1229 g Rückstand von oben gaben	0.0208 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% 1 $C_2H_8N_2$ nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2$	11.38	11.58
% Cu nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot C_2H_8N_2$	13.59	13.52

5. Salze der Sulfanilsäure.

a) Calciumsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ca \cdot 2H_2O$.

Ich erhielt dieses Salz genau nach derselben Methode wie bei den anderen aminobenzolsulfonsauren Calciumsalzen. Es ist ebenfalls farblos, nadelförmig und in Wasser leicht löslich.

0.2083 g Salz	0.0180 g H_2O
0.4522 g Salz	0.1476 g $CaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	8.57	8.65
% Ca	9.56	9.61

b) Nickelsalz $(C_6H_6O_3NS)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Es entstand bei der Einwirkung von Nickelhydroxyd auf eine wässerige sulfanilsaure Lösung und stellt schöne, gut ausgebildete, dunkelgrüne und tafelförmige Kristalle dar, die nach dem Trocknen grünlichweiß sind. Sie sind leicht löslich in Wasser unter Bildung einer neutralen und grünlichgelben Lösung, wenig dagegen in gewöhnlichem Alkohol und gar nicht in absolutem Alkohol. Sie lösen sich weiter grün in warmem Anilin, gelblichgrün in warmem Pyridin und rosa in warmem Aethylendiamin. In der Kälte sind sie in den genannten Lösungsmitteln wenig löslich.

0.6473 g Salz	0.0977 g H_2O
0.8194 g Salz	0.1285 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Ni \cdot 4H_2O$	15.17	15.09
% Ni nach „	12.36	12.33

c) Kupfersalz.

1. Tetrahydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$[22]). In einer wässerigen Lösung der Sulfanilsäure löste sich frischgefälltes Kupferhydroxyd ganz leicht auf, unter Bildung einer grünen Lösung, die nach dem Eindampfen und Erkalten eine reichliche Menge schöner, gut ausgebildeter und schwarzgrüner Prismen lieferte. Beim Trocknen auf 110° gaben diese ihr Kristallwasser vollständig ab und wurden in der Wärme braunoliven, in der Kälte wieder grün. Sie lösen sich sehr schwer in Wasser mit neutraler Reaktion und schwach gelblichgrüner Farbe; wenig in Anilin und Pyridin. Die beiden letzten Lösungen sind grün. In Aethylendiamin lösen sie sich leicht unter rot- bis blauvioletter Färbung.

0.6826 g Salz	0.1040 g H_2O
0.7942 g Salz	0.1306 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	15.02	15.24
% Cu	13.25	13.13

22) Laar J.Pr. (2) **20**, 248.

Dasselbe Salz bekam ich auch aus einer kalten und konzentrierten Lösung, die aus sulfanilsaurem Natrium und einer berechneten Menge Kupfersulfat bestand, durch ganz langsames Auskristallisieren. Es stellt glitzernde, kompakte, zusammengewachsene und dunkelgrüne Kristalle dar, die in allen ihren Eigenschaften sehr gut mit dem Salze übereinstimmen, das aus der eingeengten Lösung von Kupferhydroxyd und Sulfanilsäure stammte.

0.1172 g Salz — 0.0176 g H_2O
0.1340 g Salz — 0.0224 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$	15.02	15.01
% Cu nach „	13.25	13.35

2. Monohydrat $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot H_2O$[23]). Aus der kalten und konzentrierten Lösung erhielt ich bei schnellem Abscheiden nicht das schwarzgrüne Produkt, sondern das labile Salz, welches sich plötzlich in reichlichen Mengen als grünlichgelbe, glänzende, dünne, blätterartige Kristalle aus der Lösung ausschied. Ließ ich es in der Lösung, so verwandelte es sich allmählich in das schwarzgrüne Tetrahydrat. Es besitzt eine größere Löslichkeit in Wasser, sowie in Pyridin und Anilin als das Tetrahydrat. Beim Trocknen verändert es seine Farbe nicht. Im entwässerten Zustande besteht zwischen den beiden Hydraten kein Unterschied, denn beide sind dann grünlichgelb.

0.1332 g Salz — 0.0058 g H_2O
0.1331 g Salz — 0.0250 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	4.23	4.25
% Cu	14.93	14.96

3. Verbindung mit Aethylendiamin $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2 \cdot 2H_2O$. Aethylendiamin nahm sehr leicht das Kupfersalz der Sulfanilsäure auf; die verdünnte Lösung ist rotviolett, während die konzentrierte Lösung blauviolett ist. Aus der blauvioletten, konzentrierten Lösung erhielt ich nach dem Eindampfen und Erkalten die Additionsverbindung des Salzes mit Aethylendiamin in Form von schönen, glänzenden, tiefvioletten, unter dem Mikroskop rhombischen,

23) F. Ephraim, B. **51** I, 658 (1918).

tafelförmigen, in Wasser leicht löslichen Kristallen. Die wässerige Lösung zeigte keine Änderung mit Natronlauge, Ammoniak und Natriumphosphat; wurde aber durch Kochen mit Natronlauge blau. Durch Schwefelwasserstoff wurde sie unter Abscheidung von Cuprisulfid zersetzt.

0.1428 g Salz	0.0200 g CuO
0.1240 g Salz bei 23°, 748 mm	16.40 ccm N_2

	Berechnet:	Gefunden:
% Cu	11.27	11.19
% N	14.90	15.01

Diese Verbindung verlor ihren Wassergehalt und einen Teil des Aethylendiamins bei einer Temperatur von 110° und ließ einen mattvioletten Rückstand der Formel $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot C_2H_8N_2$ zurück.

0.1527 g Salz verloren bei 110°	0.0258 g
0.1269 g Rückstand von oben gaben	0.0214 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% $C_2H_8N_2 \cdot 2H_2O$		
nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot 2C_2H_8N_2 \cdot 2H_2O$	17.04	16.83
% Cu nach $(C_6H_6O_3NS)_2Cu \cdot C_2H_8N_2$	13.59	13.47

6. Salze der Monomethylsulfanilsäure[24]).

a) Bariumsalz $(C_7H_8O_3NS)_2Ba \cdot H_2O$[25]).

Um hier ein reines Produkt zu gewinnen, wurde das rohe, durch Abstumpfen des Reaktionsgemisches mit Bariumkarbonat erhaltene Salz der fraktionierten Umkristallisation aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Tierkohle, unterworfen. Das so erhaltene Salz bestand aus farblosen und nadelförmigen Kristallen, die in Wasser ziemlich leicht löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich waren. Aus Alkohol kristallisierte es wasserfrei.

0.1298 g Salz	0.0045 g H_2O
0.0578 g Salz	0.0256 g $BaSO_4$

24) R. Gnehm, T. Scheutz J.Pr. (2) **63**, 412 (1901), B. Rassow, W. Döhle B. **54**, 1836 (1921) und J. Meisenheimer, H. Denner B. **65**, 1804 (1932).
25) J. Meisenheimer, H. Denner, B. **65**, 1805 (1932).

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_7H_8O_3NS)_2Ba \cdot H_2O$	3.41	3.46
% Ba nach „	26.04	26.07

b) Nickelsalz $(C_7H_8O_3NS)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte ich die wässerige Lösung des obengenannten Bariumsalzes mit einer berechneten Menge in Wasser gelösten, schwefelsauren Nickels. Das grüne, von dem Bariumsulfat abfiltrierte Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der Lösung schied sich dann allmählich das Nickelsalz als schwachgrüne, feine Kristalle ab, die beim Trocknen auf 110° eine schwachgelblich-grüne Farbe annahmen.

0.1140 g Salz	0.0164 g H_2O
0.1226 g Salz	0.0182 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	14.34	14.39
% Ni	11.67	11.66

Es löst sich leicht in Wasser, dessen Lösung gelblichgrün ist. Aus der wässerigen Lösung fällt verdünnte Natronlauge sogleich einen Niederchlag aus. Es löst sich auch in Pyridin und Anilin. Die Pyridinlösung ist blau, während die des Anilins grün ist. Läßt man das Salz aus der Pyridinlösung auskristallisieren, so erhält man die schwachgrüne, körnchenförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Pyridinverbindung.

0.0740 g Pyridinverb. verloren bei 110°	0.0199 g
% Pyridin berechnet nach $(C_7H_8O_3NS)_2Ni \cdot 2C_5H_5N$:	26.84
% Pyridin gefunden:	26.89

Die Anilinverbindung besteht aus schönen, grünen, gut ausgebildeten, rhombischen Täfelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. An der Luft verlor sie langsam das addierte Anilin und nahm dadurch gelblichgrüne Farbe an.

0.0764 g Anilinverb. verloren bei 110°	0.0302 g
% Anilin berechnet nach $(C_7H_8O_3NS)_2Ni \cdot 3C_6H_7N$:	39.31
% Anilin gefunden:	39.53

c) Kupfersalz $(C_7H_8O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, verfuhr ich so, daß ich zu einer höchst konzentrierten Lösung des Natriumsalzes der Säure die nötige Menge schwefelsauren Kupfers in wenig Wasser gelöst gab und dann das klare Gemisch schnell im Vacuumexsikkator verdunsten ließ. Bei geeigneter Konzentration trat dann die Ausscheidung des Salzes ein. Dieses besteht aus feinen, blätterartigen, schwachgelblich-grünen Kristallen, die sich in nassem Zustande an der Luft sehr leicht schmutzig blaßgelb färben. Beim Trocknen werden sie wasserfrei und färben sich blaßgelb. Sie lösen sich leicht in Wasser; die wäßrige Lösung ist gelblichgrün. In Pyridin lösen sie sich grün, in Aethylendiamin blauviolett.

0.1044 g Salz	0.0149 g H_2O
0.1658 g Salz	0.0260 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	14.19	14.27
% Cu	12.52	12.53

7. Salze der Dimethylsulfanilsäure[26]).

a) Bariumsalz $(C_8H_{10}O_3NS)_2Ba \cdot 3H_2O$.

Das reine Bariumsalz wurde durch Kochen des Rohsalzes mit Alkohol und anschließender mehrmaliger Umkristallisation aus heißem Wasser, eventuell unter Benutzung von Tierkohle, erhalten. Es besteht aus schönen, farblosen, glänzenden Säulen, die in Wasser leicht und in Alkohol schwer löslich sind.

0.3134 g Salz	0.0285 g H_2O
0.2213 g Salz	0.0872 g $BaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Ba \cdot 3H_2O$	9.13	9.09
% Ba nach „	23.22	23.19

26) Armstrong, B. **6**, 663; Laar J.Pr. (2) **20**, 260; Michaelis Goldchaux B. **23**, 556 und J. Meisenheimer, B. **65**, 1805 (1932).

b) Nickelsalz $(C_8H_{10}O_3NS)_2Ni \cdot 2H_2O$.

Ich löste das Bariumsalz in siedendem Wasser auf und setzte tropfenweise die berechnete Menge schwefelsauren Nickels in wässeriger Lösung zu. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats erhielt ich dann eine gelblichgrüne Lösung, die beim Eindampfen und Erkalten schwachgrüne, fast durchsichtige, gut ausgebildete, schuppenartige Blättchen lieferte. Ließ ich das heiße und konzentrierte Filtrat erkalten, so trat schon nach kurzer Zeit die Kristallisation des Salzes ein. Bei 110° wurde es wasserfrei und schwachgelblichgrün.

0.1040 g Salz	0.0076 g H_2O
0.0894 g Salz	0.0136 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	7.27	7.31
% Ni	11.86	11.96

Es ist unlöslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Dioxan; schwer löslich in kaltem Wasser, Chinolin und Pyridin. Die wässerige Lösung ist schwach gelblichgrün und gibt mit Natronlauge einen Niederschlag. Aus der heißen grünen Pyridinlösung des Salzes erhielt ich nach dem Erkalten die Pyridinverbindung als bläulichweiße, nadelförmige Kristalle, die an der Luft nicht beständig sind. Nach dem vollständigen Verlieren des Pyridins, entweder durch Trocknen bei 110° oder beim Stehen an der Luft, sah der Rest wie das getrocknete, wasserfreie Salz aus.

0.0788 g Pyridinverb. verloren bei 110°	0.0202 g
% Pyridin berechnet nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Ni \cdot 2C_5H_5N$:	25.63
% Pyridin gefunden	25.64

Das Nickelsalz löst sich weiter grün in Anilin, aus dem es sich mit 3 Molekülen Anilin als grüne, feine Nädelchen ausscheidet. Diese Kristalle sind leicht löslich in warmem, aber nicht in kaltem Wasser.

0.1076 g Anilinverb. verloren bei 110°	0.0406 g
% Anilin berechnet nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Ni \cdot 3C_6H_7N$:	37.82
% Anilin gefunden	37.73

c) Kupfersalz $(C_8H_{10}O_3NS)_2Cu \cdot 6H_2O$.

Dieses Kupfersalz wurde genau nach dem entsprechenden Verfahren für das Nickelsalz gewonnen. Es besteht aus schwachgelblich-grünen, seidenglänzenden, schuppenartigen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer und in warmem Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung ist grün und zeigt die Reaktionen auf Kupferionen. An der Luft ist das wasserhaltige Salz beständig, während es beim Trocknen oder über Phosphorpentaoxyd im Vacuum unter brauner Färbung zersetzt wird. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff des wasserhaltigen Salzes ergab:

5.395 mg	6.640 mg CO_2
5.395 mg	2.720 mg H_2O
5.395 mg	0.760 mg Rest

	Berechnet:	Gefunden:
% C nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Cu \cdot 6H_2O$	33.58	33.57
% H nach „	5.64	5.65
% Cu nach „	11.13	11.28

Es ist unlöslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Dioxan, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser und Chinolin. Die wässerige Lösung ist gelblichgrün. In Pyridin löst es sich leicht mit blauer Farbe. Die Pyridinverbindung ist dunkelblau und kristallinisch. Sie ist an der Luft nicht beständig und verliert allmählich ihren Pyridingehalt unter Farbänderung. Die an der Luft von Pyridin befreite Verbindung ist schwachgrün.

0.1262 g Pyridinverb. verloren bei 110°	0.0320 g
% Pyridin berechnet nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Cu \cdot 2C_5H_5N$:	25.43
% Pyridin gefunden:	25.35

Das Kupfersalz löst sich weiter braun in Anilin; die aus dieser Lösung stammende Verbindung ist braun gefärbt.

0.0902 g Anilinverb. verloren bei 110°	0.0150 g
% Anilin berechn. nach $(C_8H_{10}O_3NS)_2Cu \cdot C_6H_7N$:	16.71
% Anilin gefunden:	16.63

8. Salze der Naphtionsäure[27]).

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 8H_2O$.

Ich löste das Natriumsalz in Wasser auf und setzte dann Nickelsulfatlösung zu. Das Gemisch war klar und grün. Schüttelte ich es einige Zeit, so schied sich das Salz in Form schöner, seidenglänzender, weißlichgrüner Blättchen aus. Diese sind luftbeständig und verlieren bei einer Temperatur von 110° leicht einen Teil ihres Wassergehaltes (d. h. 6 Moleküle), wodurch sie eine gelblichgrüne Farbe erhalten. Die restlichen 2 Moleküle Wasser sitzen sehr fest.

0.1452 g Salz verloren bei 110°	0.0246 g H_2O
0.1611 g Salz	0.0185 g NiO
4.921 mg Salz	6.670 mg CO_2
4.921 mg Salz	2.195 mg H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
% $6H_2O$ nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 8H_2O$	16.70	16.97
% Ni nach „	9.07	9.03
% C nach „	37.09	36.97
% H nach „	49.85	49.91

Das Nickelsalz löst sich leicht und ganz schwachgrün in Wasser. Gibt man der wässerigen Lösung Ammoniak zu, so schlägt die Farbe der Lösung nach schwachblau um, bei Zugabe von Aethylendiamin nach violettrot. Weiter löst es sich grün in Pyridin und in warmem Anilin. Beim Erkalten der Anilinlösung scheidet sich die Anilinverbindung des Salzes in Form schöner, hellgrüner, tafelförmiger Kristalle ab. Die Additionsverbindung des Salzes mit Pyridin, sowie die mit Ammoniak, ist bläulichweiß, die mit Aethylendiamin violettrot.

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 8H_2O$.

Ich bereitete eine kalte, konzentrierte Lösung des Natriumsalzes der Säure, gab die berechnete Menge Kupfersulfat zu und schüttelte einige Zeit. Aus der klaren, tiefrot gefärbten Lösung

27) Witt, B. **19**, 57; Piria, A. **78**, 41.

erhielt ich das Salz als schwachgrünlich-gelbe, glänzende, schuppenartige Blättchen, die ihren Wassergehalt beim Trocknen vollständig verloren. Der Rückstand war rötlich dunkelbraun. Der Farbumschlag des Salzes von gelb nach braun, durch Trocknen bei erhöhter Temperatur oder über Phosphorpentaoxyd bei Zimmertemperatur, trat bei einem Verluste von ungefähr der Hälfte des gesamten Wassergehaltes ein. Preßte ich das Salz sehr stark auf einer Tonplatte ab oder ließ ich es lange an der Luft stehen, so schlug die Farbe auch nach rotbraun um. Das Salz löst sich leicht und fast farblos in Wasser, blau in Pyridin, braun in Anilin und violett in Aethylendiamin.

0.1852 g Salz verloren über P_2O_5 im Vakuumexsikkator

bei Zimmertemp. bis zur Braunfärbung	0.0232 g H_2O
0.1510 g Salz verloren bei 110°	0.0337 g H_2O
0.1420 g Salz	0.0174 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% $4H_2O$ nach $(C_{10}H_5O_3NS)_2Cu \cdot 8H_2O$	11.05	12.53
% $8H_2O$ nach „	22.11	22.31
% Cu nach „	9.75	9.78

9. Salze der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure-5[28]).

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 5H_2O$.

Ich löste die freie Säure in wässeriger Sodalösung auf und setzte Nickelsulfatlösung hinzu. Aus der kalten, konzentrierten, klaren und grünen Lösung kristallisierten nach einiger Zeit allmählich feine, aber gut ausgebildete, glitzernde, schwachgelblich-grüne Täfelchen aus. Sie sind in entwässertem Zustand grünlichgelb und nehmen die ursprüngliche Farbe beim Anfeuchten mit Wasser nicht mehr an. Sie lösen sich wenig unter schwachgelblich-grüner Färbung in Wasser auf. Aus der wässerigen Lösung erzeugen verdünnte Natronlauge und Ammoniak sogleich eine Fällung. Warmes Pyridin, Anilin und Chinolin sind auch Lösungsmittel für dieses Salz. Die Anilin- und Pyridinlösung sind grün. Aethylendiamin

28) Cleve, B. **10**, 1722; Bl. (2) **24**, 511; Mauzelius, B. **20**, 3401.

löst das Salz leicht mit rosa Farbe auf; aus der warmen Lösung bekommt man beim Erkalten rosafarbene, gut ausgebildete, rhomboedrische, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

0.1038 g Salz 0.0158 g H_2O
0.1028 g Salz 0.0130 g NiO

		Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 5H_2O$	15.18	15.23
% Ni	nach „	9.90	9.94

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 2H_2O$.

Wenn man die blaue Kupfersulfatlösung und die farblose Natriumsalzlösung der Säure mischt, so erhält man eine tiefrote Lösung, aus der sich bald eine Masse feiner, graublauer Nädelchen ausscheidet, die beim Trocknen ihre Farbe nicht verändern. Sie lösen sich sehr wenig in Wasser; die wässerige Lösung ist anfangs sehr schwach rot, wird aber an der Luft immer rötlicher. Mit Natronlauge gibt sie einen Niederschlag. In Pyridin und Anilin lösen sich die Kristalle nicht, dagegen sehr leicht in Aethylendiamin unter rötlich-violetter Färbung. Salzsäure macht aus dem Kupfersalz in wenig Wasser die farblose, freie Säure wieder frei.

0.1210 g Salz 0.0082 g H_2O
0.1334 g Salz 0.0196 g CuO

		Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 2H_2O$	6.63	6.78
% Cu	nach „	11.69	11.74

10. Salze der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure-8[29]).

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$.

Das Nickelsalz wurde durch Fällung der wässerigen, kalten und konzentrierten Lösung des Natriumsalzes der Säure mit schwefelsaurem Nickel dargestellt. Es besteht aus weißlichgrünen, feinen Kristallen und verändert seine Farbe in entwässertem Zustande nicht. Es löst sich wenig in Wasser; die grüne wässerige Lö-

29) Siehe die Angaben im „Beilstein"; Erdmann, A. **247**, 323.

sung gibt die Reaktionen auf Metallionen. In Pyridin und Anilin löst es sich gelbgrün auf; in wässerigem Aethylendiamin dagegen rosa.

0.1044 g Salz	0.0102 g H_2O
0.1674 g Salz	0.0225 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$	9.40	9.77
% Ni nach „	10.54	10.56

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu$.

Die Kupfersulfatlösung erzeugte zunächst in der farblosen Lösung des Natriumsalzes der Säure eine rotbraune Färbung, nach einigen Sekunden einen dicken, flockigen, rotbraunen Niederschlag, der beim Stehen dicht und kristallinisch wurde. Das lufttrockene Salz ist eine hellbraune, kristallinische, in Wasser, Chinolin, Dioxan usw. unlösliche Masse. In Pyridin und Anilin löst es sich braun, in wässerigem Aethylendiamin dagegen violett auf. Beim Trocknen verändert es seine Farbe nicht.

0.1080 g Salz	0.0170 g CuO
% Cu berechnet:	12.52
% Cu gefunden:	12.57

11. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-1.

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni$.

Das Nickelsalz kristallisiert als gelblichgrüne, runde Nadelbüschel aus einer klaren Lösung aus, die das Natriumsalz der Säure und Nickelsulfat gelöst enthält. Es ist wasserfrei und löst sich wenig in Wasser. Die sehr schwachgrüne wässerige Lösung gibt mit Natronlauge langsam einen Niederschlag. Aus der erkalteten gelblichgrünen Anilinlösung scheidet sich die Anilinverbindung des Salzes als feine, nadelförmige, weißlichgrüne Kristalle ab. Die Pyridinlösung ist blau und die daraus entstehende Verbindung weißlichblau. In wässerigem Aethylendiamin ist das Salz auch leicht löslich und man erhielt aus der schwachroten Lösung die Aethylendiaminverbindung des Salzes in rosa Nadeln.

0.1065 g Salz	0.0154 g NiO
% Ni berechnet:	11.67
% Ni gefunden:	11.36

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu$.

Das Kupfersalz ist auch wasserfrei und fällt fast sofort beim Mischen einer Kupfersulfatlösung mit einer Natriumsalzlösung der Säure aus. Es hat eine gelblichgrüne Farbe und ist fein kristallinischer Natur. In Wasser ist es sehr wenig löslich, dagegen leicht in Pyridin mit schwachgrünlich-blauer und ebenso leicht in Aethylendiamin mit blauvioletter Färbung. In kaltem Anilin löst es sich fast nicht.

0.1067 g Salz	0.0168 g CuO
% Cu berechnet nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu$:	12.52
% Cu gefunden:	12.58

12. Salze der Naphtylamin-2-sulfonsäure-5[30]).

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$.

Das Nickelsalz erhielt ich aus einer kalten und konzentrierten Lösung, die das Natriumsalz der Säure und eine berechnete Menge schwefelsauren Nickels enthielt, nach längerem Stehen als feine, nadelförmige, schwachgelb-grüne Kristalle. Das bei 110° getrocknete Salz ist grünlichgelb, wird aber beim Anfeuchten mit Wasser wieder gelblichgrün. Es löst sich sehr wenig in Wasser, wobei die Lösung farblos ist, wohl aber fluoresziert diese etwas violett. Natronlauge, Ammoniak usw. erzeugten in der Lösung langsam einen Niederschlag. Das Salz kann man in wässerigem Aethylendiamin lösen; aus der heißen, konzentrierten, karminrosafarbenen Lösung scheidet sich die Additionsverbindung des Salzes mit Aethylendiamin beim Erkalten als kleine, schöne, gut ausgebildete, rhomboederähnliche, rosafarbene Täfelchen, die zum Teil zu körnigen Kristallen zusammengewachsen sind, aus. In Pyridin und Anilin ist das Nickelsalz grün löslich.

30) Green. Journ. of Chem. Soc. of London **55**, 35; vgl. Schultz, B. **20**, 3159.

0.1278 g Salz — 0.0128 g H_2O
0.1520 g Salz — 0.0202 g NiO

		Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 3H_2O$	9.70	10.02
% Ni	nach „	10.54	10.45

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 5H_2O$.

Versetzte ich die kalte und konzentrierte Lösung des Natriumsalzes der Säure mit einer berechneten Menge in Wasser gelösten Kupfersulfats, so wurde aus der tiefroten Lösung beim Schütteln sehr rasch eine Menge kleiner rötlichbrauner, unter dem Miskroskop durchsichtiger, rhombischer Täfelchen ausgeschieden, die nach dem Trocknen dunkelrot-braun aussahen. Durch Anfeuchten mit Wasser wurde das wasserfreie Salz aber wieder rötlichbraun. Ähnlich wie das Nickelsalz zeigte seine wässerige Lösung, trotzdem es in Wasser nur sehr wenig löslich ist, schwachviolette Fluorescenz. Pyridin löst das Salz grün auf und Anilin braun. Die äthylendiaminhaltige Lösung des Salzes ist in konzentriertem Zustande tiefblau, in verdünntem Zustande aber blauviolett.

0.0987 g Salz — 0.0151 g H_2O
0.1468 g Salz — 0.0196 g CuO

		Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 5H_2O$	15.06	15.27
% Cu	nach „	10.63	10.66

13. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-6.

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Das Nickelsalz, ausgeschieden aus einer klaren Lösung, die das Natriumsalz der Säure und Nickelsulfat enthielt, stellt sich in der Lösung als schöne, ganz kleine, etwas seidenglänzende, gelbgrüne Blättchen dar. Das lufttrockene Salz sieht aber wie ein weißlich-gelb-grünes, kristallinisches Pulver aus. Es ist ein Tetrahydrat, gibt beim Trocknen seinen Wassergehalt vollständig ab und nimmt dadurch gelbe Farbe an. Es löst sich sehr wenig in Wasser; die wässerige Lösung ist gelblichgrün. In Pyridin, Anilin und wässerigem

Aethylendiamin löst es sich viel leichter. Die Pyridin- und Anilinverbindung des Salzes sind grün und die Aethylendiaminverbindung ist rosa.

0.1528 g Salz	0.0190 g H_2O
0.1174 g Salz	0.0152 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	12.53	12.44
% Ni	10.21	10.18

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 3H_2O$.

Das Kupfersalz erhielt ich aus einer Natriumsalzlösung der Säure durch Fällen mit Kupfersulfat. Es bilden sich feine, musivgoldene Nädelchen, die in Wasser fast unlöslich und in Pyridin wenig löslich sind. Aus der Pyridinlösung kann man mit Aether blaue, feinkörnige Kristalle des Additionsproduktes erhalten. In wässerigem Aethylendiamin löst sich das Kupfersalz leicht und violett auf. Dagegen löst es sich nur langsam in Anilin mit brauner Farbe; es hinterbleibt ein Rückstand. Behandelt man das Salz mit wenig wässerigem Ammoniak, so schlägt seine Farbe nach weißlichblau um. Das durch Trocknen entwässerte Salz ist rötlichbraun.

0.2010 g Salz	0.0198 g H_2O
0.2208 g Salz	0.0312 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	9.62	9.85
% Cu	11.31	11.29

14. Salze der 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-7[31]).

a) Nickelsalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Ni \cdot 4H_2O$.

Als ich zu der kalten und konzentrierten Lösung des Natriumsalzes der Säure die Lösung des Nickelsulfats gab, erhielt ich eine klare, grüne Lösung, aus der sich dann allmählich das Salz in schönen, seidenglänzenden, feinen, grünlichweißen Blättchen ausschied. Es ist in wasserfreiem Zustande sehr schwach gelb gefärbt. Die fast farblose wässerige Löung (wenig löslich in Wasser) fluores-

31) Bayer, Duisberg B. **20**, 1428; Schultz B. **20**, 3159.

ciert sehr schwachviolett und neigt dazu, sich an der Luft rot zu färben. Sie gibt mit Natronlauge einen Niederschlag. Aus den warmen Lösungen in Pyridin bzw. Anilin konnte ich leicht schöne, grüne Additionsverbindungen erhalten. Beide Lösungen sind grün. In wässerigem Aethylendiamin löst sich das Salz sehr leicht rosa auf.

0.0980 g Salz — 0.0124 g H_2O
0.1360 g Salz — 0.0180 g NiO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O	12.53	12.65
% Ni	10.21	10.41

b) Kupfersalz $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$.

Das Kupfersalz wird durch Fällung der Natriumsalzlösung mit Kupfersulfat dargestellt. Es bildet undeutlich ausgebildete, feine, körnige, braunorange Kristalle. Nach dem Verlust des Wassergehaltes ist das Salz rotbraun. Es ist schwer löslich in Wasser; die fast farblose Lösung fluoresciert schwachviolett, gibt mit Natronlauge langsam eine Trübung und dann einen Niederschlag. An der Luft färbt sich die wässerige Lösung allmählich rot. In kaltem Pyridin oder Anilin löst sich das Salz nur wenig, leichter in den warmen Lösungsmitteln. Die Anilinlösung ist braun, die Pyridinlösung grün gefärbt. Die verdünnte Lösung in wässerigem Aethylendiamin ist blauviolett, die konzentrierte tiefblau gefärbt; aus der letzteren erhielt ich das Additionsprodukt in rosavioletten, gut ausgebildeten Säulchen.

0.1594 d Salz — 0.0196 g H_2O
0.1566 g Salz — 0.0219 g CuO

	Berechnet:	Gefunden:
% H_2O nach $(C_{10}H_8O_3NS)_2Cu \cdot 4H_2O$:	12.42	12.30
% Cu nach „	10.96	11.12

III. Aussalzen der Aminosäuren.

A. Löslichkeitsbestimmungen.

Da sich die Aminobenzoesäuren und die Aminobenzolsulfonsäuren gegen Phenolphtalein als einbasische Säuren verhalten, so liegt

es sehr nahe, die in Wasser gelösten Mengen der einzelnen Säuren durch einfache Titration gegen Phenolphtalein zu bestimmen. In der Tat erwies sich dieses Verfahren als völlig einwandfrei, denn es zeigte sich, daß eine Probe von 0.2140 g in Wasser gelöster Anthranilsäure bei der Titration gegen Phenolphtalein 15.60 ccm n/10-NaOH verbrauchte, was gut mit dem theoretischen Wert (15.61 ccm n/10-NaOH) übereinstimmt.

Zur Ermittlung der Löslichkeit der gewöhnlichen (aliphatischen) Aminosäuren bedient man sich der Formol-Titration nach Sörensen. Eine wässerige Formaldehydlösung wird zu der zu untersuchenden Lösung gegeben und die entstandene Methylenaminosäure mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtalein titriert. Dabei ist aber darauf zu achten, daß die Bedingungen, unter denen diese Titration vorgenommen wird, eine sehr wichtige Rolle spielen, so daß man nur bei genauem Einhalten der von Sörensen angegebenen Versuchsbedingungen die Aminosäuren genau bestimmen kann.

Um die angewandten Aminosäuren näher zu charakterisieren, wurden ihre Drehungswerte festgestellt. Die Bestimmung geschah auf die übliche Weise mit einem Polarisationsapparat bei einer Temperatur von rund 20°. Sind die Drehungswerte genügend groß, so werden die Aminosäuren in wässeriger Lösung, sonst aber in wässeriger Salzsäure untersucht.

Die Löslichkeitsbestimmungen werden so durchgeführt, daß 10—15 ccm Wasser 2 Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche, die mit paraffiniertem Kork versehen ist, mit einem Überschuß der betreffenden Aminosäure im Schüttelapparat geschüttelt werden. Nach dieser Zeit wird in einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung der Gehalt an Aminosäure durch Titration mit Lauge gegen Phenolphtalein ermittelt.

1. Löslichkeit der Anthranilsäure bei 18° · 10 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 18.03 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.04943 g Anthranilsäure.

2. Löslichkeit der m-Aminobenzoesäure bei 18° · 10 ccm der gesättigten Lösung wurden auf 50 ccm verdünnt; 20 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 13.23 ccm

n/50-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.09068 g Säure.

3. Löslichkeit der p-Aminobenzoesäure bei 20° · 10 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 19.00 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.0521 g Säure.

4. Löslichkeit der Orthanilsäure bei 21° · 10 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 13.68 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.1184 g wasserfreie Säure. Die aus der gesättigten Lösung erhaltene Säure lag als Monohydrat vor.

0.1446 g Säure verloren über $CaCl_2$ über Nacht		0.0147 g H_2O
% H_2O berechnet nach $C_6H_7O_3NS \cdot H_2O$	:	9.43
% H_2O gefunden	:	10.17

5. Löslichkeit der Metanilsäure bei 21° : 10 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 19.68 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.1705 g wasserfreie Säure. Die aus der gesättigten Lösung erhaltene Säure war ein Hydrat mit 1.5 Molekülen Wasser.

0.1276 g Säure verloren über $CaCl_2$ über Nacht		0.0180 g H_2O
% H_2O berechnet nach $C_6H_7O_3NS \cdot 1{,}5\ H_2O$:		13.51
% H_2O gefunden	:	14.13

6. Löslichkeit der Sulfanilsäure bei 21° · 10 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 13.77 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.1192 g Säure. Die aus der gesättigten Lösung erhaltene Säure war wasserfrei.

7. Löslichkeit des Glykokolls bei 21°. 5 ccm der gesättigten Lösung wurden auf 100 ccm verdünnt; 5 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration nach Sörensen 13.13 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 1.9660 g Glykokoll.

8. Löslichkeit des d,l-Leucins bei 20°. Das Leucin erwies sich als inaktiv. 10 ccm der gesättigten Lösung wurden auf 50 ccm verdünnt; 25 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der

Titration 18.75 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.0983 g Leucin.

9. Löslichkeit des d,l-Phenylalanins bei 21°. Phenylalanin war ebenfalls inaktiv. 5 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 18.00 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.1486 g Phenylalanin.

10. Löslichkeit der d-Glutaminsäure bei 21°. Die vorliegende Glutaminsäure war rechtsdrehend und zeigte in 2%iger Salzsäure eine spezifische Drehung von + 31.05°. 5 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten bei der Titration 18.06 ccm n/20-NaOH. 10 ccm der gesättigten Lösung enthielten also 0.0664 g Glutaminsäure.

B. Aussalzungen der Aminosäuren.

Die Aussalzungen der Aminosäuren wurden mit Kochsalz, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Natriumacetat vorgenommen. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt. 10—15 ccm Wasser wurden mit einem Überschuß der betreffenden Aminosäure und mit einem Überschuß des in Frage kommenden Neutralsalzes in einer gut verschlossenen Flasche 2 Tage lang im Schüttelapparat geschüttelt. Der zurückgebliebene Anteil an Salz und Aminosäure wurde von der Flüssigkeit scharf abgesaugt; dann wurde in einem bestimmten Volumen der filtrierten Lösung der Gehalt der gelösten, oder besser gesagt, der nicht ausgesalzenen Aminosäure bestimmt. Dieses geschah entweder durch direkte Titration bzw. Formoltitration oder durch vorsichtiges Eindampfen eines aliquoten Teiles des Filtrates, mit anschließendem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz. Da der getrocknete Rückstand außer der Aminosäure auch noch Neutralsalz enthielt, so wurde z. B. beim Versuch mit Ammoniumchlorid der Chlorgehalt des getrockneten Rückstandes bestimmt und aus der Menge des Chlors dann berechnet, wieviel Salz der Aminosäure beigemengt war. Bei den übrigen Aussalzungen wurde ähnlich verfahren.

1. Aussalzung der Anthranilsäure bei 18°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm der durch Filtrieren von dem festen Rückstand befreiten Lösung verbrauchten

bei der Titration mit Lauge gegen Phenolphtalein 7.82 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der Lösung enthielten also noch 0.02145 g Säure. Ausgesalzene Säure: 56.61%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 10 ccm der von dem festen Rückstand befreiten Lösung verbrauchten bei der Titration 8.42 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der Lösung enthielten also noch 0.02308 g Säure. Ausgesalzene Säure: 53.31%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz einen Rückstand von 1.0536 g. 2 ccm der Lösung wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1855 g Bariumsulfat, was 0.1050 g Ammoniumsulfat entspricht. 10 ccm der Lösung enthielten also noch 0.0180 g Säure. Ausgesalzene Anthranilsäure: 63.57%.

2. Aussalzung der m-Aminobenzoesäure bei 18°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm der filtrierten Lösung verbrauchten bei der Titration 12.00 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der Lösung enthielten also noch 0.03289 g Säure. Ausgesalzene Säure: 63.74%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 10 ccm der filtrierten Lösung wurden auf 50 ccm verdünnt; 20 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 11.83 ccm n/50-NaOH. 10 ccm Lösung enthielten also noch 0.08107 g Säure. Ausgesalzene Säure: 10,6%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0621 g. 2 ccm des klaren Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1868 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalt von 0.1057 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des klaren Filtrates enthielten also 0.0255 g Säure. Ausgesalzene Säure: 71.88%.

3. Aussalzung der p-Aminobenzoesäure bei 20°.

a)Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm der filtrierten Lösung verbrauchten bei der Titration 7.60 ccm n/50-NaOH. 10

ccm der Lösung enthielten also noch 0.02084 g Säure. Ausgesalzene Säure: 60.00%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 10 ccm der filtrierten Lösung verbrauchten bei der Titration 12.04 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der Lösung enthielten also 0.03301 g Säure. Ausgesalzene Säure: 36.64%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0346 g. 2 ccm des klaren Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1822 g Bariumsulfat entsprechend 0.10315 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0155 g Säure. Ausgesalzene Säure: 70.26%.

4. Aussalzung der Orthanilsäure bei 21°.

a Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm des klaren Filtrates wurden auf 50 ccm verdünnt; 20 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 8.25 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0714 g Säure. Ausgesalzene Säure: 39.69%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 10 ccm des klaren Filtrates wurden auf 50 ccm verdünnt; 20 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 8.32 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0720 g Säure. Ausgesalzene Säure: 39.18%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0654 g. 2 ccm des Filtrats wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1860 g Bariumsulfat entsprechend 0.1053 Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrats enthielten also 0.0620 g Säure. Ausgesalzene Säure: 47.63%.

5. Aussalzung der Metanilsäure bei 21°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm des klaren Filtrates wurden auf 50 ccm verdünnt; 20 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 11.47 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.09932 g Säure. Ausgesalzene Säure: 41.77%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 10 ccm der filtrierten Lösung verbrauchten bei der Titration 18.30 ccm n 20-NaOH. 10 ccm des Filtrats enthielten also 0.1584 g Säure. Ausgesalzene Säure: 7.10%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindapmfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0428 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1812 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalt von 0.1026 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0840 g Säure. Ausgesalzene Säure: 50.75%.

6. Aussalzung der Sulfanilsäure bei 21°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 10 ccm des Filtrates verbrauchten bei der Titration 9.80 ccm n 20-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also noch 0.0848 g Säure. Ausgesalzene Säure: 28.86%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. Die Sulfanilsäure wurde nicht durch Kaliumchlorid ausgesalzen, denn 10 ccm des Filtrates verbrauchten bei der Titration genau wie bei dem Versuch ohne KCl-Zusatz 13.77 ccm n/20-NaOH.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0625 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1855 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalt von 0.1050 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0625 g Säure. Ausgesalzene Säure: 47.57%.

7. Aussalzung des Glykokolls bei 21°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 5 ccm des klaren Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 5 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 21.14 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der Lösung enthielten also 1.2690 g Glykokoll. Ausgesalzenes Glykokoll: 35.45%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 5 ccm des klaren Filtrats wurden auf 100 ccm verdünnt; 5 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 24.07 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrats enthielten also 1.4450 g Glykokoll. Ausgesalzenes Glykokoll: 26.50%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrats gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.2401 g. 2 ccm des klaren Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1832 g Bariumsulfat, entsprechend einem Gehalt von 0.1037 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrates enthielten also 1.0155 g Glykokoll. Ausgesalzenes Glykokoll: 48.34%.

d) Verhalten gegen Natriumacetat. 5 ccm des Filtrats wurden auf 100 ccm verdünnt; 5 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten bei der Titration 19.04 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrats enthielten also 1.1435 g Glykokoll. Ausgesalzenes Glykokoll: 41.84%.

e) Verhalten gegen Ammoniumchlorid. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen 0.7890 g Rückstand. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten 10.80 ccm n/10-$AgNO_3$, um das Chlor auszufällen, was einer Ammoniumchloridmenge von 0.05778 g entspricht. 10 ccm des Filtrates enthielten also 1.0560 g Glykokoll. Ausgesalzenes Glykokoll: 46.29%.

8. Aussalzung des d,l-Leucins bei 20°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 5 ccm des klaren Filtrates verbrauchten bei der Titration 6.00 ccm n/50-NaOH. 10 ccm der filtrierten Lösung enthielten also 0.03147 g Leucin. Ausgesalzenes Leucin: 67.97%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. 5 ccm des klaren Filtrates verbrauchten bei der Titration 8.65 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.04536 g Leucin. Ausgesalzenes Leucin: 53.85%.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0392 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm

verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1827 g Bariumsulfat, entsprechend einer Menge von 0.1034 g Ammoniumsulfat. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0260 g Leucin. Ausgesalzenes Leucin: 73.53%.

d) Verhalten gegen Natriumacetat. 5 ccm des klaren Filtrates verbrauchten bei der Titration 6.65 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.03487 g Leucin. Ausgesalzenes Leucin: 64.51%.

e) Verhalten gegen Ammoniumchlorid. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 0.5834 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten 10.82 ccm n/10-$AgNO_3$, um das Chlor auszufüllen, was einer Ammoniumchlorid-Menge von 0.0579 g entspricht. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0220 g Leucin. Ausgesalzenes Leucin: 77.60%.

9. Aussalzung des d, l-Phenylalanins bei 21°.

a) Verhalten gegen Natriumchlorid. 5 ccm des klaren Filtrates verbrauchten bei der Titration 9.20 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.06075 g Phenylalanin. Ausgesalzenes Phenylalanin: 59.10%.

b) Verhalten gegen Kaliumchlorid. Durch Kaliumchlorid ist diese Aminosäure nicht aussalzbar.

c) Verhalten gegen Ammoniumsulfat. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen Rückstand von 1.0472 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung gaben 0.1835 g Bariumsulfat, entsprechend einer $(NH_4)_2SO_4$-Menge von 0.1039 g. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0410 g Phenylalanin. Ausgesalzenes Phenylalanin: 72.42%.

d) Verhalten gegen Natriumacetat. 5 ccm des klaren Filtrates verbrauchten bei der Titration 15.90 ccm n/50-NaOH. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.1050 g Phenylalanin. Ausgesalzenes Phenylalanin: 29.34%.

e) Verhalten gegen Ammoniumchlorid. 2 ccm des klaren Filtrates gaben bei vorsichtigem Eindampfen und Trocknen einen

Rückstand von 0.5923 g. 2 ccm des Filtrates wurden auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Lösung verbrauchten 10.84 ccm n/10-$AgNO_3$ um das Chlor auszufällen, was einer NH_4Cl-Menge von 0.05801 g entspricht. 10 ccm des Filtrates enthielten also 0.0610 g Phenylalanin. Ausgesalzenes Phenylalanin: 58.94%.

10. Aussalzung der d-Glutaminsäure bei 21°.

Diese Aminosäure wurde durch die obengenannten Neutralsalze nicht ausgesalzen.

Lebenslauf

Ich, Mou-Kwan Li, wurde am 16. August 1911 in Wuchin, Provinz Kiangsou, China als Sohn des Arztes Kai-Pao Li und seiner Ehefrau Chin-Tseng, geb. Chow, geboren. Im Juni 1927 habe ich das Soochow-Gymnasium zu Soochow, Kiangsou absolviert. Darauf wurde ich Student der Abteilung für Chemie an der Philosophischen Fakultät der National-Zentral-Universität zu Nanking und beendete dort mein Studium nach 8 Semestern im Jahre 1931. Ich erlangte durch das Bestehen der Abschlußprüfung den Grad eines „Bachelor of Science". Mein chemisches Studium in Deutschland begann ich im Oktober 1932 als ordentlicher Student an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Dort habe ich zwei Semester besonders die Gerbereichemie studiert. Im Winter 1933 setzte ich mein Studium an der Universität Bonn fort und begann die vorliegende Arbeit, die ich mit dem Sommer-Semester 1935 abschloß. Die mündliche Prüfung konnte ich einer Erkrankung wegen leider erst am 23. Juni 1937 ablegen.